QD
1
M33
V.18
1959
PER

ACTA CHIMICA

ACADEMIAE SCIENTIARUM HUNGARICAE

ADIUVANTIBUS

L. ERDEY, S. MÜLLER, G. SCHAY

AC

R. BOGNÁR, GY. BRUCKNER, A. BUZÁGH, T. ERDEY-GRÚZ, Z. FÖLDI, M. FREUND, Á. GERECS, Á. KISS, M. KORACH, J. PROSZT, E. SCHULEK, Z. SZABÓ, L. VARGHA

REDIGIT

Z. CSŰRÖS

TOMUS 18.

50jährige Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958

50th Anniversary Conference of the Society of Hungarian Chemists, Budapest, May 1958

Conférence Jubilaire du Cinquantenaire de la Société des Chimistes Hongrois, Budapest, Mai 1958

50 г. Юбилейная конференция Общества Венгерских химиков, Будапешт, в мае 1958

1959

Digitized by the Internet Archive
in 2024

https://archive.org/details/ach-models-in-chemistry_1959_18

PLENARSITZUNGEN
PLENARY MEETINGS
RÉUNIONS PLÉNIÈRES
ПЛЕНАРНОЕ ЗАСЕДАНИЕ

SYNTHÈSE DES COPOLYMÈRES GREFFÉS PAR VOIE RADIOCHIMIQUE

A. CHAPIRO

(Laboratoire de Chimie Physique de la Faculté des Sciences de Paris)

Reçu le 4 juin 1958*

Introduction

Au cours des dernières années un grand nombre de travaux ont été publiés sur l'utilisation des radiations ionisantes dans différents domaines de la chimie. Cet essor spectaculaire de la chimie des radiations résulte d'une part de la nécessité de trouver des applications pour les déchets radioactifs des centrales d'énergie nucléaire qui seront disponibles en quantités considérables dans un avenir prochain et d'autre part de l'espoir de pouvoir effectuer avec les radiations de grande énergie des réactions chimiques que l'on ne peut pas ou que l'on ne peut que difficilement réaliser à l'aide des méthodes chimiques habituelles. Jusqu'ici c'est dans le domaine des réactions en chaîne et de quelques réactions spécifiques mettant en jeu les édifices macromoléculaires que l'on a obtenu les résultats les plus prometteurs.

C'est ainsi que des applications intéressantes ont été proposées dans le cas des polymérisations radiochimiques, de l'irradiation des polymères solides et de la synthèse des copolymères greffés [1].

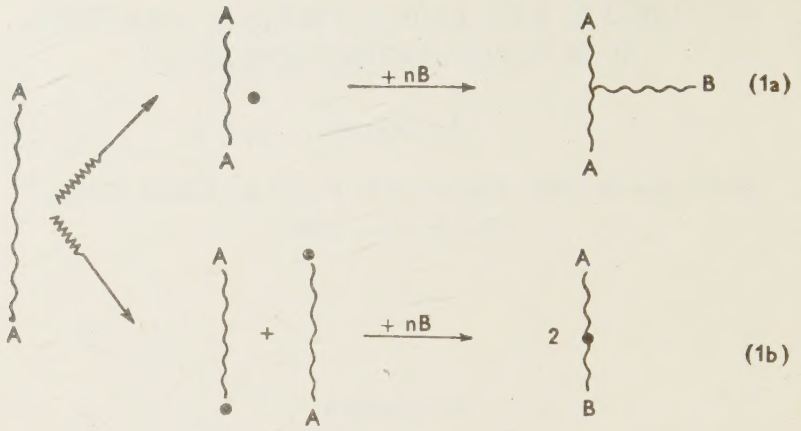
Dans le présent exposé je me propose de considérer deux méthodes de synthèse des copolymères greffés par voie radiochimique qui ont été récemment développées dans notre laboratoire et j'examinerai plus particulièrement quelques exemples précis.

1. Principe des méthodes de greffage

A) Irradiation d'un polymère en présence d'un monomère vinylique

Lorsqu'on soumet à l'action des radiations ionisantes un polymère A_n en présence d'un monomère B, on obtient des radicaux macromoléculaires formés par radiolyse de A_n. Ces radicaux amorcent la polymérisation de B en donnant un copolymère greffé [2]. La réaction peut s'écrire schématiquement :

* Communication présentée à la Conférence Jubilaire du Cinquantenaire de la Société des Chimistes Hongrois, Budapest, le 16 mai 1958.



On voit que le processus (1a) conduit à un copolymère greffé vrai, tandis que par le processus (1b) on obtient un copolymère en blocs. En même temps de petits radicaux libres R· sont formés par radiolyse de *A* et de *B*. Ces radicaux amorcent également la polymérisation de *B* et conduisent à la formation d'homopolymère B_n :

$$R\cdot + nB \rightarrow RB_n \qquad (2)$$

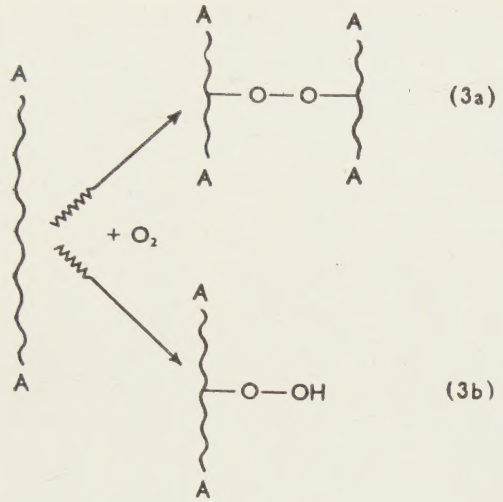
On peut réduire dans une certaine mesure l'importance de la réaction (2) en choisissant convenablement les deux partenaires A_n et *B* et en évitant la présence d'un excès de *B* au cours de l'irradiation [2].

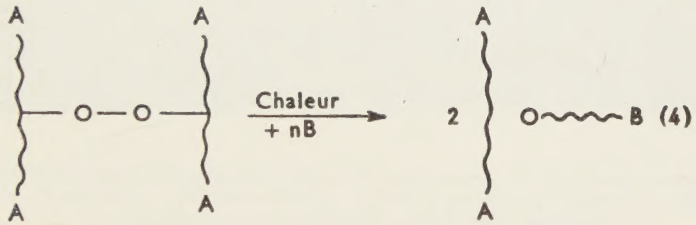
B) Irradiation d'un polymère en présence d'oxygène et réaction ultérieure de celui-ci avec un monomère

Lorsqu'on irradie un polymère solide A_n en présence d'oxygène, il se forme des peroxydes de structure $A_n-O-O-A_n$ et A_n-O-OH. Ces peroxydes macromoléculaires sont relativement stables et peuvent être conservés pendant un temps assez long à la température ordinaire. Si l'on chauffe ensuite le polymère ainsi traité dans un monomère *B*, les liaisons peroxydiques se brisent et amorcent la polymérisation de *B*. On obtient ainsi un copolymère greffé [3]. La réaction peut s'écrire [voir équations (3a), (3b) et (4)].

Ici encore l'homopolymère B_n peut se former aux dépens des hydroperoxydes A_nOOH présents dans le polymère et des réactions de transfert de chaîne ; mais la quantité d'homopolymère ainsi obtenue est généralement faible.

Ces deux méthodes de synthèse sont très générales et permettent de réaliser un nombre de combinaisons de polymères pratiquement illimité [2, 3].





A titre d'exemples voici quelques réalisations intéressantes :

— le greffage de l'acrylonitrile sur le chlorure de polyvinyle confère à ce dernier une meilleure résistance aux températures élevées ;

— le greffage de l'acrylamide ou de la vinylpyrrolidone sur le polyéthylène conduit à un polymère ayant une bonne compatibilité avec les colorants et les encres d'imprimerie.

— le polyméthacrylate de méthyle et le caoutchouc naturel greffés avec de l'acrylonitrile présentent une excellente résistance aux solvants usuels.

2. Greffage sur objets moulés

Au cours de ces études nous avons observé qu'en partant d'un échantillon de polymère ayant une forme géométrique bien définie, on pouvait obtenir dans certains cas une véritable croissance de l'échantillon au cours du greffage sans que sa forme extérieure soit modifiée. Cette réaction de croissance résulte du gonflement du polymère par le monomère suivi de la polymérisation de ce dernier, d'un nouveau gonflement et ainsi de suite.

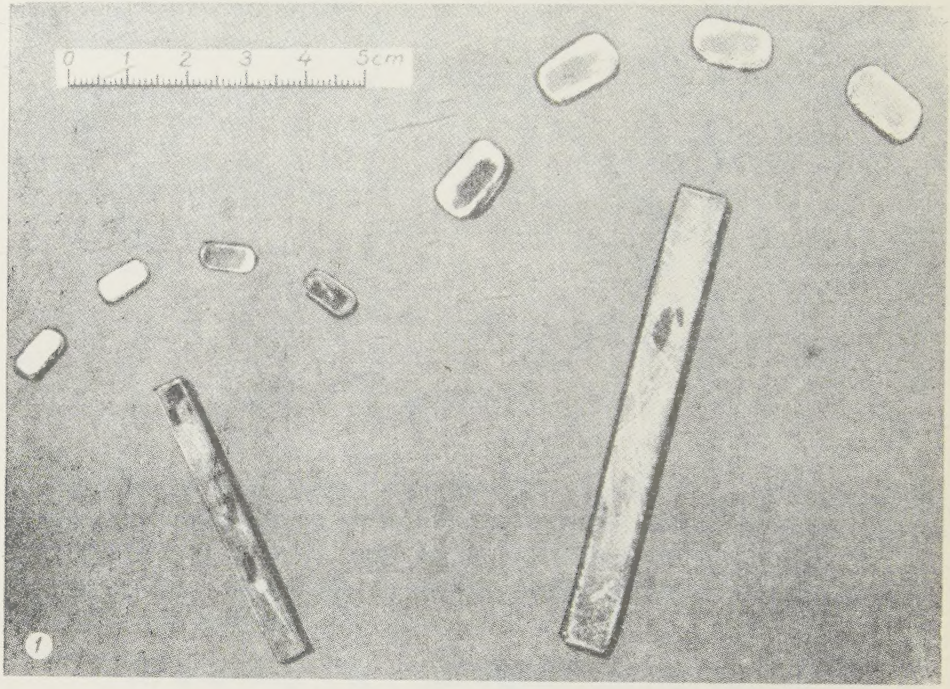


Fig. 1. A gauche, plaquette et grains découpés dans une plaque de polyester (du type polymaléate de glycol modifié par le styrolène) ; à droite ces mêmes plaquettes et grains après greffage avec de l'acrylonitrile par la méthode A.

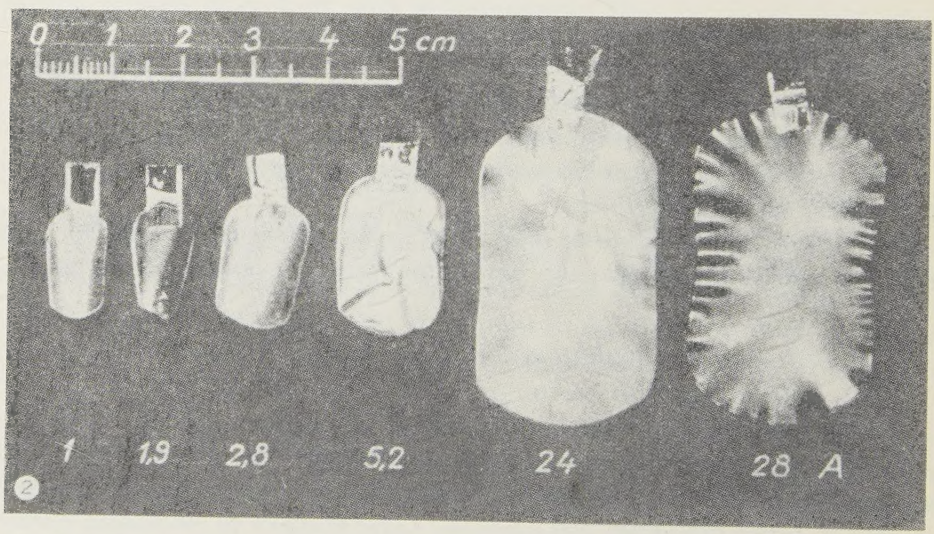


Fig. 2. Greffage de l'acrylonitrile sur films de polyéthylène par la méthode B. Les nombres indiquent le rapport p/p_0 du poids du film greffé au poids du film initial. L'échantillon 1 montre les dimensions du fragment de film initial [4].

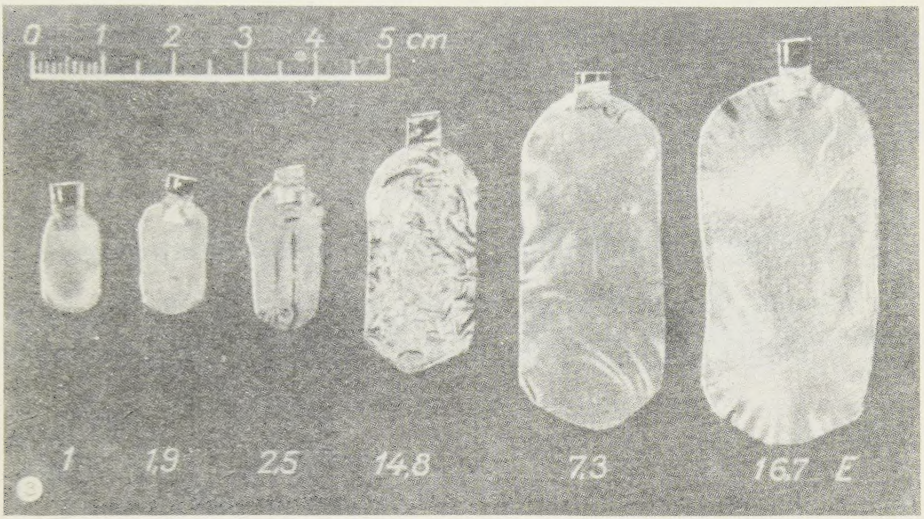


Fig. 3. Greffage du méthacrylate de méthyle sur films de polyéthylène par la méthode B. Les nombres indiquent le rapport p/p_0 du poids du film greffé au poids du film initial. L'échantillon 1 montre les dimensions du fragment de film initial [4].

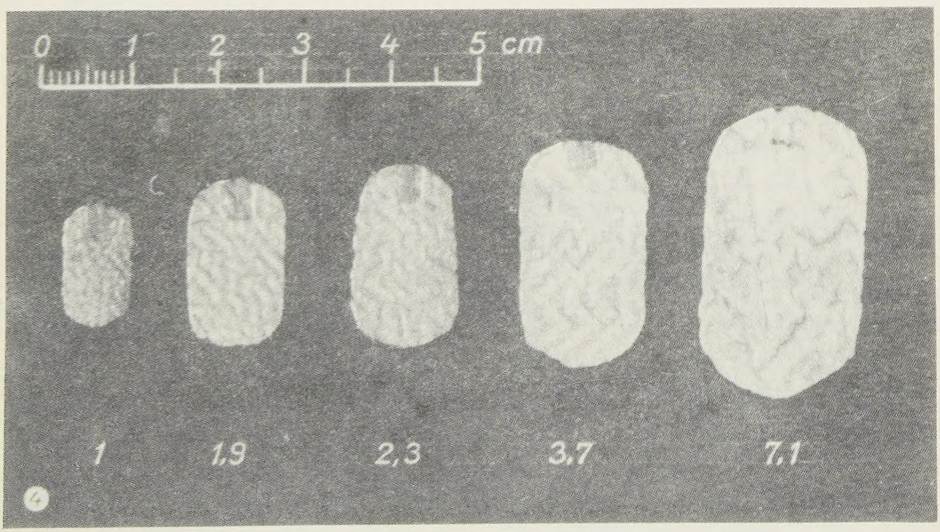


Fig. 4. Greffage du styrolène sur films de Teflon par la méthode A, selon le mécanisme décrit dans le paragraphe 4. Les nombres indiquent le rapport p/p_0 du poids du film greffé au poids du film initial. L'échantillon 1 montre les dimensions du fragment de film initial [7].

Les figures 1, 2, 3 et 4 montrent quelques exemples de greffage sur plaques et films de polymère. On voit que dans certains cas on peut obtenir des taux de greffage considérables. La cinétique du greffage a été étudiée en détail dans le cas du polyéthylène [4, 5], du polyisobutylène [6] et du polytétrafluoroéthylène (Teflon) [7].

3. Greffage de l'acrylonitrile sur films de polyéthylène préirradiés

Lorsqu'on chauffe dans de l'acrylonitrile un fragment de film de polyéthylène, préalablement irradié en présence d'air, le film grossit régulièrement

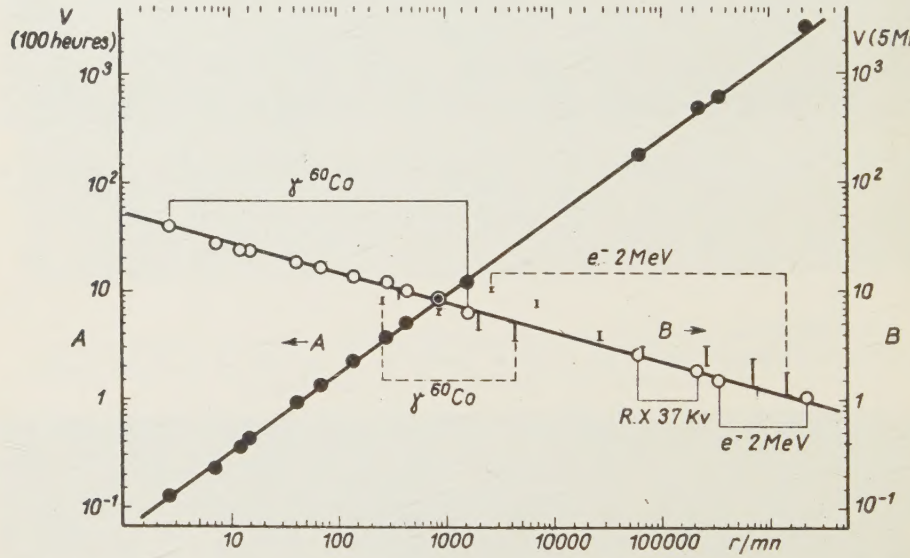


Fig. 5. Variation de la vitesse de greffage de l'acrylonitrile sur films de polyéthylène en fonction de l'intensité de la préirradiation.
Courbe A : préirradiation de 100 heures
Courbe B : préirradiation à 5 mégaroentgens
Température de chauffage : 135°.
La vitesse est exprimée en grammes de polymère greffé par heure et par gramme de polyéthylène initial [5].

dans les trois dimensions [4]. La vitesse de cette réaction est fonction de la température de chauffage [4], de la dose de préirradiation et de l'intensité à laquelle cette dernière est effectuée [5]. C'est ainsi que pour une dose de préirradiation donnée, la vitesse de greffage est d'autant plus grande que l'intensité est plus petite. Ce résultat est illustré sur la courbe B de la figure 5 qui montre en échelles logarithmiques, la variation de la vitesse de greffage en fonction de l'intensité pour une dose de préirradiation de 5 mégaroentgens

(soit environ 4,5 mégarads). La courbe A de cette même figure montre de même la variation de la vitesse de greffage pour une durée de préirradiation de 100 heures. Cette courbe conduit à la relation :

$$V = KI^{0,74}$$

L'existence d'une relation de ce type a été interprétée en admettant la contribution de deux processus compétitifs : la péroxydation et la réticulation radiochimiques [5]. Ce dernier processus qui met en jeu la recombinaison de deux radicaux macromoléculaires, réaction de deuxième ordre en (P·), est favorisé aux intensités élevées lorsque la concentration stationnaire des radicaux libres est grande. Par contre la réaction des radicaux libres avec l'oxygène

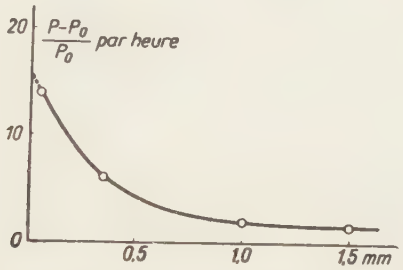


Fig. 6. Variation de la vitesse de greffage de l'acrylonitrile sur le polyéthylène en fonction de l'épaisseur du film. Temperature : 135° ; dose de préirradiation : 5 Mr. [7].

se produit préférentiellement aux petites intensités lorsque la concentration de l'oxygène est grande par rapport à celle des radicaux libres. Cette hypothèse est confirmée par l'observation selon laquelle les polymères obtenus dans le cas des préirradiations avec des intensités très élevées (électrons de 2 MeV) étaient fortement réticulés.

L'influence des processus de diffusion sur la cinétique de cette réaction est mise en évidence par une décroissance régulière de la vitesse de greffage avec l'épaisseur du film de polyéthylène (figure 6). Cette diffusion se manifeste d'une part pendant l'irradiation puisque l'oxygène est consommé pendant la peroxydation radiochimique et que par conséquent la réaction ne peut se poursuivre dans la masse du polymère que si l'oxygène extérieur diffuse à l'intérieur de celui-ci. Mais d'autre part, la réaction de greffage proprement dite (réaction 4) est également contrôlée par la vitesse de diffusion du monomère à l'intérieur du film. C'est ainsi que lorsque l'épaisseur du film devient importante, supérieure à 1 mm par exemple dans nos conditions expérimentales, le greffage ne s'effectue plus de manière homogène dans toute l'épaisseur du polymère [5], les bords extérieurs du film étant plus fortement greffés que le «coeur».

4. Greffage du styrolène sur films de polytetrafluoroéthylène (Teflon)

L'inertie chimique du Teflon est bien connue et ce polymère ne gonfle dans aucun des monomères usuels. Pourtant si l'on irradie un film de Teflon au sein d'un monomère, on obtient un greffage sur une zone superficielle du film [2]. Dans certains cas, le monomère utilisé est capable de gonfler la couche superficielle greffée et le greffage peut alors se propager de proche en proche dans toute la masse du film. C'est par ce procédé qu'ont été obtenus les échantil-

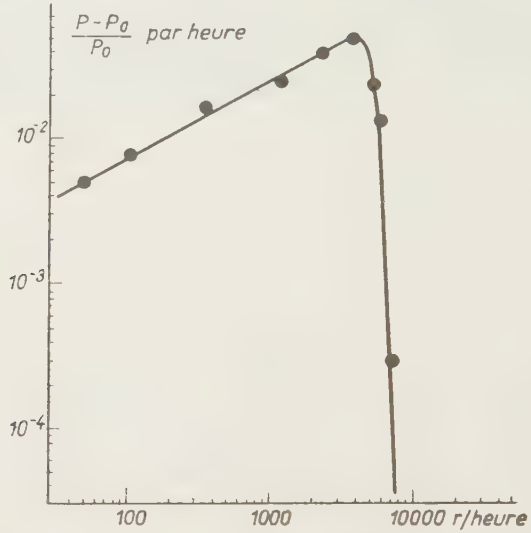


Fig. 7. Variation de la vitesse de greffage du styrolène sur films de Teflon de 0,1 mm d'épaisseur en fonction de l'intensité des rayons gamma. La vitesse est exprimée en grammes de polymère greffé par heure et par gramme de Teflon initial [7].

lons de films de Teflon greffés de styrolène montrés sur la figure 4 [7]. Cette réaction est, elle aussi, fortement contrôlée par la diffusion du monomère dans les zones de films déjà greffées. Le processus de diffusion est ici en compétition avec la réaction de greffage du styrolène. Si la vitesse de greffage est supérieure à la vitesse de diffusion, le monomère réagit avant d'atteindre le coeur du film et la réaction est limitée à une zone superficielle de celui-ci. C'est ainsi que la courbe de la variation de la vitesse de greffage en fonction de l'intensité passe par un maximum pour une intensité critique. D'après ce qui précède, on peut conclure que pour cette intensité, la vitesse de greffage est égale à la vitesse de diffusion du monomère dans la masse du Teflon. La figure 7 illustre ce phénomène dans le cas du greffage du styrolène sur films de Teflon de 0,1 mm d'épaisseur à 19° C avec des rayons gamma. L'intensité critique pour ce système est de l'ordre de 4.000 roentgens par heure. Pour des intensités supérieures à cette valeur, seul un greffage superficiel est possible dans les

conditions opératoires utilisées. Nous avons également trouvé que, comme on pouvait le prévoir, cette intensité critique décroît lorsque l'épaisseur du film augmente (7), elle croît par contre lorsque la température de la réaction est plus élevée. Pour les intensités inférieures à la valeur critique, la vitesse est donnée par la relation :

$$V = KI^{0,55}$$

très voisine de la loi classique en $\sqrt{I}$. La réaction est caractérisée par un «effet de gel» très marqué car la croissance des chaînes s'effectue dans un polymère très faiblement gonflé dont la rigidité entrave notablement la terminaison des chaînes croissantes. Les polymères greffés ainsi obtenus à partir du Teflon constituent une classe de matières plastiques nouvelles dans lesquelles un polymère perhalogéné est chimiquement combiné à un polymère ordinaire. Il en résulte un certain nombre de propriétés tout à fait exceptionnelles. En effet les films de Teflon greffés de styrolène et renfermant 50 à 80% de polystyrolène ne gonflent que très légèrement dans le benzène, le toluène et le chloroforme. Le taux de gonflement maximum est de l'ordre de 10% en poids. Ces films ne fondent pas, même à des températures élevées. Au-dessus de 150°, ils présentent une consistance caoutchouteuse et peuvent être mis en forme par emboutissage par exemple. Ils possèdent une excellente résistance à la plupart des agents chimiques et présentent des propriétés diélectriques intéressantes.

Conclusion

Dans ce bref exposé j'ai voulu montrer les possibilités d'application offertes par les radiations ionisantes dans le domaine de la synthèse des copolymères greffés. Je me suis volontairement limité au cas où la réaction se produit dans une phase gel. En effet les réactions de ce type sont difficilement contrôlables avec les méthodes chimiques usuelles et constituent peut-être un domaine d'application spécifique des processus radiochimiques. De nombreux systèmes sont actuellement étudiés dans différents laboratoires universitaires et industriels et il est vraisemblable que des réalisations industrielles verront le jour dans un avenir très proche.

RÉSUMÉ

La synthèse d'un grand nombre de copolymères greffés a été réalisée en utilisant deux méthodes radiochimiques. La première méthode consiste à irradier un polymère A_n en présence d'un monomère B. Dans ce cas les radicaux macromoléculaires A'_p formés par radiolyse, sont directement utilisés pour amorcer la polymérisation de B, ce qui donne naissance au copolymère greffé A_pB_q. Dans la deuxième méthode, on prépare dans un premier stade des peroxydes macromoléculaires en irradiant le polymère A_n en présence d'oxygène, puis on utilise ces peroxydes pour amorcer la polymérisation du monomère B. Lorsque le polymère A_n n'est pas soluble dans le milieu réactionnel, la forme géométrique de l'échantillon initial peut être conservée rigoureusement même après des taux de greffage considérables qui conduisent à une expansion importante dans les trois dimensions. La cinétique de cette réaction a été étudiée en détail dans plusieurs systèmes. On a trouvé qu'il s'agit d'une polymérisation radicalaire classique dont le déroulement est cependant profondément perturbé par la viscosité élevée du milieu réactionnel (polymère gonflé de monomère) et qui peut être entièrement contrôlé par la vitesse de diffusion du monomère. Des exemples précis sont présentés et discutés dans le cas du greffage sur les films de polyéthylène et de Teflon.

BIBLIOGRAPHIE

1. Pour une revue bibliographique couvrant ces trois domaines d'application voir A. CHAPIRO Ind. Plast. Modernes Novembre 1956 pp 67—71 ; Janvier 1957 pp 41—47 ; Février 1957 pp 34—39.
2. A. CHAPIRO, M. MAGAT et J. SEBBAN : B. F. 1. 130.099.
3. A. CHAPIRO, M. MAGAT et J. SEBBAN : B. F. 1. 125. 537 et 1. 130. 100.
4. A. CHAPIRO : Symposium International de Chimie Macromoléculaire Prague 1957. J. Polym. Sc. **29**, 321 (1958).
5. A. CHAPIRO : Symposium International de Chimie Macromoléculaire Nottingham 1958. J. Polym. Sc. 1959.
6. J. SEBBAN—DANON : Symposium International de Chimie Macromoléculaire Prague 1957. J. Polym. Sc. **29**, 367 (1958).
7. A. CHAPIRO : Symposium International de Chimie Macromoléculaire Nottingham 1958. J. Polym. Sc. 1959.

SYNTHESIS OF GRAFT COPOLYMERS BY RADIATON CHEMICAL METHODS

A. CHAPIRO

(Laboratory for Physical Chemistry of the University, Paris)

Summary

The synthesis of a large number of graft copolymers was carried out using two different radiation chemical methods. The first method consisted in irradiating a polymer A_n in the presence of a monomer B. The macromolecular free radicals A_p thus created by the radiolysis directly initiate the polymerization of monomer B leading to the formation of graft copolymer A_pB_q. According to the second method, macromolecular peroxides are prepared in a first step by irradiating polymer A_n in the presence of oxygen. In a second step these peroxides are used to initiate the polymerization of monomer B. If polymer A_n is not soluble in the reaction medium, the geometric shape of the original sample is preserved in the process even at very high grafting ratios leading to considerable expansion in all three dimensions. The kinetics of these reactions were studied in detail in several systems. It was found that the process involves conventional free radical polymerization. The reaction is however strongly affected by the high viscosity of the reaction medium (a polymer swollen with a monomer) and its kinetics can entirely be controlled by the rate of diffusion of the monomer. Examples of such behaviour are given and discussed in the case of grafting on polyethylene and on Teflon films.

СИНТЕЗ ПРИВИВНЫХ СОПОЛИМЕРОВ РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИМ ПУТЕМ

А. ШАПИРО

(Лаборатория физической химии Университета, г. Париж)

Резюме

Автор осуществил синтез многочисленных прививных сополимеров двумя радиационно-химическими методами. Первый метод заключается в том, что полимер A_n подвергается облучению в присутствии мономера B. В этом случае крупномолекулярные радикалы A_p образующиеся в результате радиолиза, непосредственно вызывают полимеризацию мономера B, вследствие чего возникает прививный сополимер состава A_pB_q. Во втором методе в первой фазе автор получил крупномолекулярные перекиси при облучении полимера A_n в присутствии кислорода, а затем при помощи полученных перекисей вызвал полимеризацию мономера B. Если полимер A_n не растворяется в применяющейся реакционной среде, то начальный геометрический вид образца строго сохраним даже при таких значительных степеней прививки, которые сопровождаются замечательной экспансией, во всех трех направлениях пространства. Кинетику упомянутой реакции автор детально изучал в нескольких системах. Установил, что здесь имеет место классическая полимеризация радикалов, прохождению которой однако в чрезвычайной степени мешает повышенная вязкость реакционной смеси (т. е. образовавшегося из мономера набухшего полимера). Эта реакция строго контролируется скоростью диффузии мономера. Далее автор приводит и обсуждает примеры прививки слоев полиэтилена и тефлона.

Adolphe Chapiro ; 11, rue Pierre Curie, Paris (V^e^).

ENERGIES ET ENTROPIES D'ACTIVATION DANS LES RÉACTIONS ATOMIQUES DU CHLORE

P. GOLDFINGER

(Laboratoire de Chimie Physique Moléculaire, Université Libre de Bruxelles, Bruxelles)

Reçu le 3 septembre 1958*

1. On sait que de nombreuses réactions, notamment en phase gazeuse, procèdent par des mécanismes complexes par atomes et radicaux libres. Malgré cela leur vitesse est souvent une fonction simple et monotone des concentrations. Dans beaucoup de cas des ordres réactionels demi-entiers la représentent de manière adéquate, par exemple

$$v = (k_i/k_t)^{1/2}\, k_p A^{3/2} \tag{1}$$

où k_i est la constante de vitesse de la réaction d'initiation, k_t celle de la réaction de rupture et k_p celle de la réaction de propagation des chaînes et A la concentration de l'un des réactifs. Cela résulte du traitement bien connu sous le nom d'«hypothèse des concentrations stationnaires». On trouve alors pour la durée de vie des chaînes réactionnelles

$$\tau = 1/2\,(k_i\, k_t\, A)^{1/2}, \tag{2}$$

et de (1) et (2)

$$v\tau/A = k_p/k_t \tag{3}$$

Il est facile à montrer [1] que l'hypothèse mentionnée est adéquate, si l'erreur relative que l'on est disposé d'accepter ou éventuellement l'erreur relative imposée par la précision des mesures $\Delta A/A > v\tau/A$.

L'hypothèse des concentrations stationnaires est donc une méthode de représentation acceptable si la fraction de substance qui réagit pendant la durée de vie d'une chaîne, $v\tau/A$, est inférieur à ce que l'on veut ou l'on peut mesurer. Or, on voit qu'à une température relativement basse la condition imposée par l'équation (3) est souvent vérifiée. En effet, la vitesse spécifique de rupture de chaîne k_t correspond à une réaction entre atomes et/ou radicaux et n'aura en général pas d'énergie d'activation ou une énergie d'activation

* Communication présentée à la Conférence Jubilaire du Cinquantenaire de la Société des Chimistes Hongrois, Budapest, le 16 mai 1958.

faible ; la réaction de propagation de chaîne, de vitesse spécifique k_p, a en général une énergie d'activation qui n'est pas négligeable, étant toujours une réaction entre un atome ou un radical d'une part et d'une molécule d'autre part.

Ces considérations nous permettent de comprendre pourquoi on rencontre si fréquemment ces réactions et justifient l'intérêt que nous leur portons. De plus, par suite de la possibilité de les représenter par des équations simples, ces réactions nous permettent de déterminer de nombreuses constantes de vitesses élémentaires de réactions atomiques ou radicalaires et de discuter l'influence de la structure des réactifs sur leur énergie et entropie d'activation.

L'une des difficultés principales de ces études est l'identification certaine des pas réactionels.

2. Il nous a semblé qu'en choisissant pour notre étude les réactions de chloruration, parmi lesquelles plusieurs avaient déjà fait l'objet d'études antérieures [2], cette dernière difficulté pouvait être réduite au minimum. En effet, à basse température le chlore gazeux ne réagit avec le méthane, l'éthane et l'éthylène ou leurs dérivés chlorés que lorsqu'il est illuminé par de la lumière d'une longueur d'onde capable de dissocier les molécules de chlore en atomes. On peut donc affirmer avec beaucoup de certitude que la réaction d'initiation des chaînes est

$$Cl_2 + h\nu \rightarrow 2Cl \qquad (I.1)$$

On peut alors imaginer qu'en présence d'un autre réactif, prenons comme exemple le cas de C_2Cl_4 que nous avons étudié il y a quelque temps [3], deux mécanismes seraient possibles

$Cl + C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_5$	(I.2)	$Cl + Cl_2 \rightarrow Cl_3$	(II.2)
$C_2Cl_5 + Cl_2 \rightarrow C_2Cl_6 + Cl$	(I.3)	$Cl_3 + C_2Cl_4 \rightarrow C_2Cl_6 + Cl$	(II.3)
$C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + Cl$	(I.4)	$Cl_3 \rightarrow Cl_2 + Cl$	(II.4)
$C_2Cl_6 + Cl \rightarrow C_2Cl_5 + Cl_2$	(I.5)	$C_2Cl_6 + Cl \rightarrow C_2Cl_4 + Cl_3$	(II.5)
$Cl + Cl \rightarrow Cl_2$	(I.6 et II.6)		
$Cl + C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + Cl_2$	(I.7)	$Cl + Cl_3 \rightarrow 2Cl_2$	(II.7
$2C_2Cl_5 \rightarrow C_2Cl_4 + C_2Cl_6$	(I.8.)	$2Cl_3 \rightarrow 3Cl_2$	(II.8)

Le premier (I) est du type proposé par BODENSTEIN, SCHUMACHER et leurs élèves et le deuxième (II) de celui proposé par ROLLEFSON [2]. On remarque d'ailleurs que ce sont les deux seuls mécanismes possibles, si on admet deux intermédiaires : dans un cas Cl et C_2Cl_5, dans l'autre Cl et Cl_3. Si on applique la méthode

des concentrations stationnaires on trouve pour la vitesse réactionnelle les expressions suivantes :

$$v = I_a{}^{1/2} k_3 \mathrm{Cl}_2 \left\{ k_6 \left[(k_3\mathrm{Cl}_2 + k_4)/k_2\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4 \right]^2 + k_7 (k_3\mathrm{Cl}_3 + k_4)/k_2\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4 + k_8 \right\}^{-1/2} \qquad \text{(I)}$$

$$v = \frac{I_a{}^{1/2} k_2 \mathrm{Cl}_2}{\left\{ k_6 \left[(k_3\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4 + k_4)/k_3\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4 \right]^2 + k_7 k_2 \mathrm{Cl}_2 (k_3\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4 + k_4)/(k_3\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4)^2 + k_8 \left[k_2\mathrm{Cl}_2/k_3\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4 \right]^2 \right\}^{1/2}} \qquad \text{(II)}$$

L'équation empirique que nous avons vérifié [3] pour de nombreuses substances peut s'écrire sous la forme :

$$v = I_a{}^{1/2} k \mathrm{Cl}_2 (1 + k' \mathrm{Cl}_2/\mathrm{R} + k''/\mathrm{R})^{-1/2}$$

On voit que cette équation résulte de manière simple de l'équation (1), mais qu'il serait peut-être aussi possible d'y arriver à partir de l'équation (2) ; dans ce dernier cas, il faudrait cependant faire des hypothèses peu vraisemblables au sujet des énergies d'activation des différents pas réactionnels. Toutefois, il ne nous semble pas utile de poursuivre la discussion dans cette direction, car un argument beaucoup plus simple se présente. Il résulte en effet aussi bien de l'équation (I) que de l'équation (II) le cas limite, où la vitesse réactionnelle ne dépend que de la pression du chlore :

$$v = I_a{}^{1/2} k_3 \mathrm{Cl}_2 / k_8{}^{1/2} \qquad \text{(Ia)}$$

$$v = I_a{}^{1/2} k_2 \mathrm{Cl}_2 / k_6{}^{1/2} \qquad \text{(IIa)}$$

On voit immédiatement que dans le cas (IIa), quelque soit le réactif réagissant avec le chlore, la vitesse réactionnelle devrait être la même, les constantes k_2

Tableau I

Choix entre les mécanismes I et II

Pour (I) $\log k = -B/T + A$ dépend du réactif ; pour (II) B et A devraient être constants pour le terme de l'équation de vitesse représenté par

	$v = I_a{}^{1/2} k \cdot \mathrm{Cl}_2$	
Réactif	B	A
C_2Cl_4	1120	3,86 *
C_2HCl_3	1065	3,94 *
$CHCl_3$	1156	3,96

* Des corrections ont été appliquées aux données publiées antérieurement (réf. 3. VII) ; toutefois une étude comparative de haute précision de ces deux réactions montre que la première est selon la température de 45 à 50% plus lente que la seconde (G. HUYBRECHTS : Mémoire de licence, Université Libre de Bruxelles 1958 ; D. VAN DER AUWERA : Thèse à présenter, ibid. 1959).

et k_6 se rapportant à des processus chimiques où figurent uniquement des atomes et des molécules de chlore. Inversément, la vitesse donnée par l'équation (Ia) dépend du réactif, comme on le vérifie facilement en considérant les processus (I. 3) et (I. 8). Le tableau I résume quelques résultats expérimentaux qui permettent de choisir sans ambiguité le mécanisme (I).

3. Il est facile, quoique fastidieux, de montrer qu'un mécanisme à trois ou quatre intermédiaires ne changerait rien à notre argumentation. Nous considérons donc que le mécanisme (I) est vérifié.

On peut aussi tirer d'autres conséquences cinétiques de ce mécanisme et les vérifier expérimentalement [3] et étudier notamment ces réactions par la technique de la lumière intermittente.

Une méthode très efficace que nous avons employée est l'étude de la photochloruration de mélanges. En effet à partir des équations (I. 1) à (I. 8) et d'un système semblable pour une seconde substance, on trouve que la vitesse de réaction de deux composants dans un mélange est représentée par les équations

$$v_I = I_a^{1/2} k_3^I \mathrm{Cl}_2 / \{k_t^I + k_t^{II}(\alpha/\beta)^2 + k_t^m (\alpha/\beta)\}^{1/2}$$

$$v_{II} = I_a^{1/2} k_3^{II} \mathrm{Cl}_2 / \{k_t^{II} + k_t^I (\beta/\alpha)^2 + k_t^m (\beta/\alpha)\}^{1/2}$$

et la vitesse globale de disparition du chlore par

$$v = v_I + v_{II}$$

où k_t^I et k_t^{II} sont de la forme

$$k_8 + k_7(k_3\mathrm{Cl}_2 + k_1)/k_2\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4 + k_6\left[(k_3\mathrm{Cl}_2 + k_1)/k_2\mathrm{C}_2\mathrm{Cl}_4\right]^2$$

et k_t^m est la vitesse spécifique de la réaction de deux radicaux différents entre eux. La vérification de ces expressions nous a fourni une série de paramètres. En calculant enfin par les méthodes de la thermodynamique statistique les constantes d'équilibre des réactions, on obtient un nombre de paramètres expérimentaux, beaucoup plus grand que le nombre de constantes cinétiques qui déterminent le mécanisme.

La consistance des valeurs obtenues est donc une preuve supplémentaire de l'exactitude de celui-ci [4].

4. Nous arrivons ainsi grâce aux études que nous avons faites et en les complétant des données de la littérature à pouvoir dresser dès à présent des tableaux de constantes de vitesse comprenant un très grand nombre de réactions élémentaires et nous espérons pouvoir encore étendre considérablement ces tableaux dans le proche avenir. Nous présentons ici quelques résultats concernant les réactions d'abstraction d'atomes par des atomes de chlore et d'addition d'atomes de chlore à des liaisons doubles.

Dans le tableau II les réactions (1) à (7), (12) à (14) et (16) à (17) ont été mesurées directement, (8) à (11) et (15) ont été calculées à partir de la réaction inverse et une estimation du changement d'entropie comme nous l'indiquons ailleurs [5]. Les constantes de vitesse sont représentées par les paramètres de l'équation d'Arrhenius :

$$\ln k = \ln A - E/RT ;$$

à partir du facteur de fréquence nous avons calculé l'entropie d'activation d'après les formules connues [6]. A titre de comparaison nous donnons également l'énergie de dissociation [D(R—X)] de la liaison rompue.

a) Les énergies d'activation sont faibles, peut-être aux erreurs expérimentales près nulles pour les réactions où des liaisons faibles sont rompues (12—14) ou bien où aucune liaison n'est rompue (15—17). Les énergies d'activation des réactions endothermiques (8) à (11) dépassent l'endothermicité de 4—5 kcal mais nous ne pouvons pas encore comparer des cas avec une variation suffisante des énergies de liaison pour nous apercevoir de régularités.

b) Des régularités frappantes apparaissent dans les réactions d'abstraction d'hydrogène. De CH_3Cl à $CHCl_3$ et de C_2H_6 à C_2HCl_5 on observe une augmentation régulière de l'énergie d'activation quoique d'après nos connaissances actuelles l'énergie de dissociation de la liaison impliquée diminue dans la même direction. Seul dans le cas du méthane où l'hydrogène est particulièrement fortement lié, on observe l'influence de cette liaison.

On peut représenter la situation d'une manière assez élémentaire par la figure 1 ; celle-ci montre schématiquement d'une part les courbes de potentiel correspondant à la liaison $CH_3—H$, $CH_2Cl—H$, $CHCl_2—H$, $CCl_3—H$ et les courbes répulsives correspondant aux systèmes $CH_3 + HCl$, $CH_2Cl + HCl$, $CHCl_2 + HCl$ et $CCl_3 + HCl$.

On voit que l'allure des énergies d'activation (E_1, E_2, E_3, E_4) en fonction de la structure suggère que la distance minimum d'approche dans le complexe activé (r_1, r_2, r_3, r_4) augmente régulièrement avec l'augmentation du nombre d'atomes de chlore au voisinage du centre réactif. On arrive à comprendre ainsi les effets opposés de l'énergie de dissociation d'une part, du nombre d'atomes de chlore dans la molécule d'autre part.

Nous nous proposons d'étendre encore ces études à d'autres dérivés du méthane pour mieux comprendre l'effet éventuel de l'électro-négativité ou du volume des substituants. Par ailleurs, il sera aussi important d'améliorer nos connaissances sur les énergies de dissociation des liaisons.

c) Les facteurs de fréquence des 14 réactions d'abstraction d'atomes montrent une constance remarquable. Peut-être sont-ils légèrement plus faibles pour les réactions (1) et (2) mais l'écart est à peine en dehors des limites des erreurs expérimentales. Cette situation est à première vue tout à fait inattendue. En effet, cela conduit à des valeurs de l'entropie d'activation qui ne varient

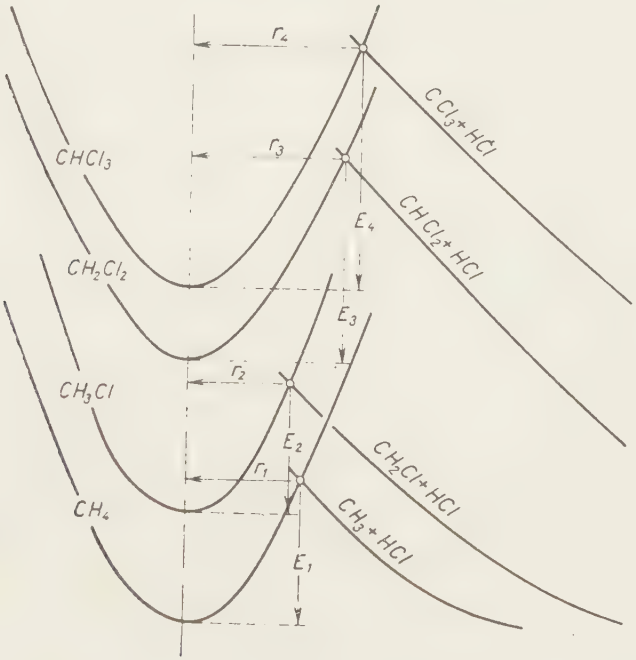
Tableau II

Energies et entropies d'activation de réactions d'abstraction d'atomes

(1) Réaction	(2) E_{act}	(3) $D(R-X)$ [e]	(4) $\log A$ [f]	(5) $-\Delta S^{\neq}$
(1) $CH_4 + Cl \rightarrow CH_3 + HCl$	3,9	102	10,4 [g]	21,2
(2) $CH_3Cl + Cl \rightarrow CH_2Cl + HCl$	3,4	99	10,7 [g]	19,9
(3) $CH_2Cl_2 + Cl \rightarrow CHCl_2 + HCl$	5,5	95	11,6	15,7
(4) $CHCl_3 + Cl \rightarrow CCl_3 + HCl$	6,5	93	11,6	15,7
(5) $C_2H_6 + Cl \rightarrow C_2H_5 + HCl$	1,0	96	11,1 [g]	18,0
(6) $C_2H_5Cl + Cl \rightarrow C_2H_4Cl + HCl$	1,5	95	11,3 [g]	17,1
(7) $C_2HCl_5 + Cl \rightarrow C_2Cl_5 + HCl$	5,4	93	10,9	18,9
(8) $COCl_2 + Cl \rightarrow COCl + Cl_2$	19,9 [a]	74,9 [a]	11,4 [a]	16,7
(9) $CCl_4 + Cl \rightarrow CCl_3 + Cl_2$	20,0 [b]	72,3 [b]	11	18,5
(10) $C_2Cl_5H + Cl \rightarrow C_2Cl_4H + Cl_2$	19 [c]	72 [c]	11,5	16,2
(11) $C_2Cl_6 + Cl \rightarrow C_2Cl_5 + Cl_2$	18,0 [d]	72,5 [d]	(10,5)	20,8
(12) $COCl + Cl \rightarrow CO + Cl_2$	0,8	6,9	11,6	15,7
(13) $C_2Cl_5 + Cl \rightarrow C_2Cl_4 + Cl_2$	1,2	19,1	(12,6) [h]	(11,1)
(14) $C_2HCl_4 + Cl \rightarrow C_2HCl_3 + Cl_2$	—	20	11 [13]	18
(15) $CO + Cl \rightarrow COCl$	—	0	(10,2) [i]	22,1
(16) $C_2HCl_3 + Cl \rightarrow C_2HCl_4$	—	0	(9,6) [c]	24,9
(17) $C_2Cl_4 + Cl \rightarrow C_2Cl_5$	−0,5	0	8,4	30,4

(a) D'après BURNS et DAINTON [8].
(b) D'après SULLIVAN et DAVIDSON [9] et MARTENS [10].
(c) D'après DAINTON, LOMAX et WESTON [11], SMITH et al. [12] et HUYBRECHTS [13]
(d) D'après SMITH et al. [12] et [3], [16].
(e) D'après [14] et recalculées [10].
(f) En 1 mole $^{-1}$ sec $^{-1}$; données de ce laboratoire excepté (a), (g), (h).
(g) D'après TROTMAN—DICKENSON [15].
(h) Les valeurs de l'énergie d'activation et du facteur de fréquence de cette réaction ont été calculées en utilisant des résultats préliminaires ; il est probable que ces deux valeurs sont plus basses que celles données dans ce tableau.
(i) Calculée d'après les données de BURNS et DAINTON [8] et de la constante d'équilibre de la réaction [15].

presque pas dans toute cette série, la moyenne étant environ −18 u. e. Or, si on calcule pour un complexe linéaire $CH_3 \ldots H \ldots Cl$ ou $C_2H_5 \ldots H \ldots Cl$ l'entropie d'activation [15], on retrouve bien les valeurs mesurées. Mais pour les composés perchlorés on devrait trouver des valeurs négatives de plus en plus élevées si on admet que les fréquences de vibration nouvelles qui apparaissent dans le complexe ont des valeurs qui ne sont pas notablement inférieures à une centaine de cm $^{-1}$, et que les dimensions du complexe activé ne sont pas



un multiple des dimensions des molécules normales. Un accroissement des dimensions tel qu'il est représenté dans la figure 1, ne change rien à cette discordance. Une situation semblable avait déjà été rencontrée par JOHNSTON [7] quoique les séries de réactions qu'il a considérées n'étaient pas aussi démonstratives que celles-ci.

d) Apparemment il faudra essayer d'appliquer ici aussi l'explication proposée par JOHNSTON, qui consiste à admettre une rotation interne pratiquement libre. Ainsi à mesure que nous progressons dans une série, des composés légers vers les composés plus lourds, la contribution de la rotation interne augmentera et compensera la perte croissante en entropie de translation et de rotation externe. Cela signifie bien entendu que la direction d'attaque de l'atome n'est pas dans le prolongement de la liaison qui sera rompue et que le complexe activé n'est pas linéaire.

Il nous semble pour l'instant prématuré de construire des modèles détaillés, car nous espérons étendre dans le proche avenir nos mesures à d'autres composés portant des substituants plus lourds. Il peut cependant être utile de faire déjà les remarques suivantes. L'idée d'un complexe activé non-linéaire n'implique pas nécessairement qu'un angle donné soit privilégié, mais plutôt que l'attaque peut suivre les directions d'un angle solide plus ou moins grand. En d'autres termes que la direction de la liaison rompue n'est pas une direction privilégiée, ce qui semble du reste (cf. réf. 6.) n'avoir été démontré que pour des liaisons formées à partir d'électrons s.

D'un autre côté cela implique pour les complexes activés une structure beaucoup moins rigide que celle d'une molécule normale. La situation est seulement différente lorsque toutes les liaisons dans le complexe activé sont de véritables liaisons covalentes comme dans l'attaque d'une liaison double par un atome ou par un radical. Encore sera-t-il intéressant d'examiner dans de tels cas, notamment lorsque la liaison double n'est pas entourée de manière symétrique, comme par exemple dans $CHCl = CCl_2$, si l'attaque a lieu sur un point défini de la molécule ($\cdot CHCl-CCl_3$ ou $CHCl_2-CCl_2\cdot$), ou s'il est impossible de définir ce point. Nous espérons avoir prochainement des données expérimentales pour discuter cette question.

Je tiens à exprimer mes remerciements à MM. G. Chiltz, S. Dusoleil, G. Huybrechts, M. Jeunehomme, Mlle A. M. Mahieu, MM. G. Martens et D. Van Der Auwera pour avoir effectué les expériences qui sont à la base de cet exposé et pour les nombreuses discussions et suggestions au sujet des expériences et de l'interprétation des résultats.

Nous tenons à remercier l'Institut pour l'Encouragement de la Recherche Scientifique dans l'Industrie et l'Agriculture pour l'octroi de bourses de spécialisation à plusieurs chercheurs ; nous remercions également le Fond National de la Recherche Scientifique et le Centre National Belge de Chimie Physique Moléculaire pour l'aide matérielle apportée.

RÉSUMÉ

On montre pourquoi la méthode des concentrations stationnaires est souvent adéquate pour représenter les réactions en chaîne de radicaux libres à des températures relativement basses, comme les photochlorurations des dérivés chlorés du méthane, de l'éthane qui ont été étudiées ici. Le mécanisme de ces réactions est déterminé sans ambiguité et de nombreuses constantes de vitesse des réactions élémentaires ont été mesurées. La variation des entropies et des énergies d'activation dans les réactions d'abstraction d'atomes par les atomes de Cl suggèrent les propriétés suivantes de l'état activé. La distance R...X...Cl augmente avec un nombre croissant d'atomes de Cl environnant le centre réactif et provoque une augmentation de l'énergie d'activation tandis que l'énergie de dissociation de la liaision R — X diminue. Le complexe R...X...Cl est non linéaire et compense par des rotations internes pratiquement libres la perte d'entropie de rotation et de translation que l'on attend avec un nombre croissant d'atomes de Cl dans R. Ainsi le facteur de fréquence est pratiquement constant dans toutes les réactions d'abstraction d'atomes et insensible au nombre d'atomes de chlore dans le réactif contrairement aux réactions d'addition d'atomes aux doubles liaisons.

BIBLIOGRAPHIE

1. Cf. (3. V).
2. H. J. SCHUMACHER : Z. Angew. Chem. **50**, 483 (1937) ; **53**, 501 (1940) ; G. K. ROLLEFSON : The Photochemistry of Halogens (Hermann et Cie., Paris) 1938.
3. I. P. GOLDFINGER, P. A. GOSSELAIN et R. H. MARTIN : Nature, **168**, 30 (1951) ; J. ADAM, P. A. GOSSELAIN et P. GOLDFINGER : ibid. **171**, 704 (1952) ; J. ADAM, P. GOLDFINGER et P. A. GOSSELAIN : Bull. Soc. Chim. Belg. **65**, 523 (1956) ;
   II. J. ADAM, P. GOLDFINGER et P. A. GOSSELAIN : ibid. **65**, 533 (1956) ;
   III. Les mêmes, ibid. 549 ;
   IV. J. ADAM et P. GOLDFINGER : ibid. 561 ;
   V. J. ADAM, S. DUSOLEIL et P. GOLDFINGER : ibid. 942 ;
   VI. M. ACKERMAN, G. CHILTZ, P. GOLDFINGER et G. MARTENS : ibid. **66**, 325 (1957) ; M. ACKERMAN, G. CHILTZ, S. DUSOLEIL, P. GOLDFINGER, G. MARTENS et D. VAN DER AUWERA : Nature, **179**, 731 (1957) ;
   VII. G. CHILTZ, G. MARTENS et A. M. MAHIEU : ibid **180**, 1068 (1957) ; Les mêmes ; Bull. Soc. Chim. Belg. **67**, 33 (1958).
4. P. GOLDFINGER : J. Chim. Phys. **55**, 234 (1958).
5. P. GOLDFINGER, M. JEUNEHOMME et G. MARTENS : J. Chem. Phys. **29**, 456 (1958).
6. S. GLASSTONE, K. J. LAIDLER et H. EYRING : The Theory of Rate Processes (McGraw-Hill, N. Y.) 1941.
7. H. S. JOHNSTON : Ann. Rev. Phys. Chem. **8**, 249 (1957).
8. W. G. BURNS et F. S. DAINTON : Trans. Faraday Soc. **45**, 39 (1952).
9. J. H. SULLIVAN et N. DAVIDSON : J. Chem. Phys. **19**, 145 (1951).
10. G. MARTENS : Thèse à présenter à l'Université Libre de Bruxelles (Bruxelles 1960).
11. F. S. DAINTON, D. A. LOMAX et M. WESTON : Trans. Faraday Soc. **53**, 460 (1957).
12. L. SMITH, L. BJELLERUP, S. KROOK et H. WESTERMARK : Acta Chim. Scand. **7**, 65 (1953).
13. G. HUYBRECHTS : résultats non publiés.
14. T. L. COTTRELL : The Strengths of Chemical Bonds (Butterworth, London) 1954.
15. H. O. PRITCHARD, J. B. PYKE et A. F. TROTMAN—DICKENSON : J. Am. Chem. Soc. **77**, 2629 (1955).
16. Cf. réf. (3) et résultats non publiés.

ACTIVATION ENERGIES AND ENTROPIES OF THE ATOMIC REACTIONS OF CHLORINE*

P. GOLDFINGER

(Laboratory for Molecular Physical Chemistry of the Brussels Free University, Brussels)

Summary

It is shown why the steady state method is frequently adequate for representing free radical chain reactions at comparatively low temperatures, such as the photochlorination of the investigated chlorinated derivatives of methane, ethane and ethylene. The mechanism of these reactions is determined without ambiguity and numerous rate constants of elementary reactions are measured. The trend of entropies and energies of activation in atom abstraction reactions by Cl atoms suggests the following properties of the activated state. The R...X...Cl distance increases with increasing number of Cl atoms surrounding the reactive center and causes an increase in the activation energy as the R—X bond dissociation energy decreases. The R...X...Cl complex is non-linear, compensating through practically free internal rotations, the loss of external rotational and translational entropy expected with increasing number of Cl atoms in R. Thus the frequency factor is practically constant in all these atom abstraction reactions and insensitive to the number of chlorine atoms in the reagent contrarily to atom addition reactions to double bonds.

* The research reported in this paper has been sponsored by the Office, *Chief of Research and Development*, U. S. Department of the Army, through its European Office, under Contract No. DA-508—EUC-266.

ЭНЕРГИИ АКТИВАЦИИ И ЭНТРОПИИ АТОМНЫХ РЕАКЦИЙ ХЛОРА

П. ГОЛЬДФИНГЕР

(Лаборатория молекулярной физической химии Свободного Университета, г. Брюссель)

Р е з ю м е

Автор показывает, что метод постоянного состояния часто достаточен для характеристики цепных реакций свободных радикалов, происходящих при относительно низких температурах, каковы например реакции фотохлорирования изучаемых хлористых производных метана, этана и этилена. Удалось совпадающи единозначно определить механизм этих реакций и измерить большое число констант скорости элементарных реакций. В реакциях отщепления атомов хлора энтропии и энергии активации указывают на следующие особенности активированного состояния. По мере увеличения числа атомов хлора, окружающих центр реакции, увеличивается расстояние R..X...Cl и приводит к увеличению энергии активации, в то время как энергия диссоциации связи R—X уменьшается. Комплекс R...X...Cl не является линейным, и путем своего практически свободного внутреннего вращения способен компенсировать ожидаемую при увеличении числа имеющихся в R атомов хлора потерю внешней энтропии вращения и переноса. Следовательно, фактор частоты во всех этих реакциях отщепления атомов практически является постоянным и напротив реакциям присоединения атомов к двойным связям, не чувствителен в отношении числа атомов хлора в реактиве.

Prof. Paul Goldfinger ; Avenue F-D. Roosevelt, 50, Bruxelles, 5.

BEITRÄGE ZUR KONSTELLATIONSANALYSE

W. HÜCKEL

(Pharmazeut.-Chemisches Institut der Universität Tübingen)

Eingegangen am 4. Juni 1958*

Bei der Konstellationsanalyse macht man die theoretisch wie experimentell zu begründende vereinfachende Voraussetzung, daß nur mit der starren Form des Cyclohexanrings zu rechnen sei, an dem die Substituenten sich in äquatorialer und in axialer Lage befinden können. Dabei erscheint die äquatoriale Lage begünstigt: bei mehreren Substituenten gilt die Regel, daß möglichst viele von ihnen eine solche einnehmen, außerdem raumerfüllende diese besonders bevorzugen. Mit der e- und a-Lage hat man, zumal in der Sterinchemie, mit Erfolg die unterschiedliche Reaktionsfähigkeit Stereoisomerer zu erklären vermocht. Bei monocyclischen Cyclohexanderivaten und auch beim Dekalin liegen die Verhältnisse nicht so klar, weshalb D. H. R. BARTON hier mit seinen Schlüssen recht vorsichtig ist. WINSTEIN dagegen zieht hier bereits recht weitgehende Schlüsse auf die Konstellationen aus Verseifungsgeschwindigkeiten von Carbonsäureestern, Geschwindigkeit der Oxydation von Alkoholen, Solvolysegeschwindigkeiten von Sulfonsäureestern. Seinen Überlegungen liegen weitgehend Modellbetrachtungen zu Grunde. Hier soll umgekehrt gezeigt werden, wie man von Messungen aus zu einer kritischen Stellungnahme gegenüber konstellationsanalytischen Schlüssen kommt, und zwar am Beispiel der Solvolysegeschwindigkeiten von Toluolsulfonaten.

Dabei ist als Einteilungsprinzip die theoretisch absolut gesicherte Konfiguration zugrunde gelegt, nicht der ein hypothetisches Element enthaltende Konstellationsbegriff. Damit wird es möglich, mit den Abkömmlingen des Cyclohexans auch solche des Cyclopentans zu vergleichen. Mit diesem Vergleich befaßt sich der erste Teil dieser Mitteilung. Im zweiten ist aus der Problematik der Cyclohexanderivate das in der Literatur mehrfach diskutierte Problem des Menthols herausgegriffen, das mit Isomenthol und cis- und trans-Isopropylcyclohexanol verglichen wird ; im dritten wird ein Beispiel aus der Dekalinreihe behandelt.

In der Cyclohexan- wie in der Cyclopentanreihe verläuft bei Alkoholen mit benachbarten Substituenten die Solvolyse der cis-Toluolsulfonate wesentlich

* Für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker (Budapest, Mai 1958) angemeldeter Vortrag.

schneller als die der trans-Toluolsulfonate. In ersterer ist aber das Verhältnis cis : trans etwa 100, in letzteren nur 10. Das Toluolsulfonat des Cyclopentanols selbst reagiert rund 25mal so rasch wie das des Cyclohexanols ; die um 4 kcal kleinere Aktivierungsenergie des ersteren würde ein viel größeres Verhältnis ($> 100:1$) bedingen, weshalb das Geschwindigkeitsverhältnis auch sehr stark vom Stoßfaktor (Entropieglied) mit bestimmt wird, der beim Cyclopentanol ungünstiger sein muß. Alkylierung in trans-Nachbarstellung setzt beim 5- wie beim 6-Ring die Solvolysegeschwindigkeit herab, im allgemeinen um so mehr, je kleiner der Substituent ist. Methyl verringert sie beim Cyclohexanol auf rund den 4., beim Cyclopentanol auf den 3. Teil, bei höheren Alkylen gelten in beiden Reihen auch nicht sehr verschiedene Zahlen. Das Verhältnis der Stammsubstanzen bleibt also bei trans-Alkylierung ungefähr gewahrt (s. Tabelle I).

Tabelle I

	$k_{50°}$ cis	$k_{50°}$ trans	$k_{cis} : k_{trans}$	q cis	q trans
	$1{,}38 \cdot 10^{-6}$		—	26,5	
	$2{,}9 \cdot 10^{-5}$	$0{,}31 \cdot 10^{-6}$	94	24,7	27,8
	$\sim 7{,}3 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-6}$	60	24	28
	$k_{40°}$				
	$1{,}7 \cdot 10^{-6}$		—	22,7	
	$7{,}7 \cdot 10^{-5}$	$1{,}2 \cdot 10^{-5}$	6,5	23,6	23,6
	$6{,}1 \cdot 10^{-5}$	$0{,}9 \cdot 10^{-5}$	6,8	23,8	24,1

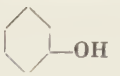
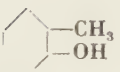
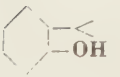
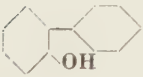
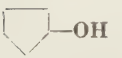
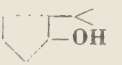
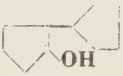
Die trans-Lage bei Nachbarsubstituenten im Cyclopentanring kann als eine auseinandergespreizte e, e-Lage aus Cyclohexanring aufgefaßt werden, woraus sich die Analogien erklären. Allerdings besteht ein charakterischer Unterschied : am 5-Ring liegt in der gleichen Ebene mit dem Toluolsulfonatrest in wahrer cis-Stellung ein H-Atom, während am Sechsring das entsprechende Atom sich weiter entfernt in der Axialstellung befindet.

Die fast um zwei Zehnerpotenzen raschere Solvolyse der cis-Toluolsulfonate mit Nachbarsubstituenten wird beim Sechsring durch die Axialstellung des veresterten Hydroxyls erklärt ; für die erhöhte Reaktionsfähigkeit in dieser Stellung wird auch eine theoretische Deutung gegeben. Da die cis-Toluolsulfonate durchweg viel ungesättigten Kohlenwasserstoff geben, wird als Solvolysereaktion die Abspaltung von Toluolsulfonsäure in den Vordergrund gestellt und bei Betrachtung dieses Vorganges auf quantentheoretische Überlegungen zurückgegriffen, nach denen sich eine Abspaltung nur dann vollzieht, wenn die 4 betroffenen Reaktionszentren — hier Wasserstoff, Toluolsulfonsäurerest und die beiden Kohlenstoffatome, zwischen welchem sich die Doppelbindung herstellt — in einer Ebene liegen. Allerdings kann man sich dieser Vorstellung nur dann bedienen, wenn die Abspaltung in einer E2-Reaktion vor sich geht. Dies braucht aber keineswegs immer der Fall zu sein. In die Universalität dieser Hypothese kann man weitere Zweifel setzen, wenn man bedenkt, daß auch in der Cyclopentanreihe eine hohe Solvolysegeschwindigkeit der cis-Ester vorhanden ist, die unter überwiegender Bildung von ungesättigtem Kohlenwasserstoff größenordnungsmäßig

Tabelle II

Solvolyse der Toluolsulfonate

»en«-Bildung in % (Äthanol)

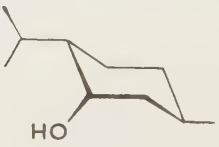
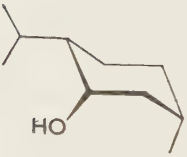
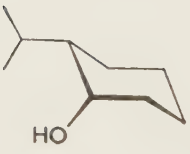
	cis		trans
		70	
	83		55
	90		75
	100		87
		7	
	100		75
	100		60

mit der in der Cyclohexanreihe übereinstimmt. Die cis-Ester mit 5-Ring werden etwa 3 bis 4mal so rasch solvolysiert wie die mit 6-Ring, obwohl in ihnen eine Axialstellung der Sulfonestergruppen und damit eine ebene Lage der 4 Reaktionszentren unmöglich ist. Überdies gibt es auch beim 6-Ring Toluolsulfonester hoher Solvolysegeschwindigkeit, bei dessen Stammalkohol aus anderen konstellationsanalytischen Gründen eine äquatoriale Stellung des Hydroxyls gefordert wird ; ein Beispiel wird im dritten Teil dieser Mitteilung dafür aus der Dekalinreihe behandelt.

Daß man auch sonst beim 6-Ring nicht einfach mit mehr oder weniger axialem Charakter der Toluolsulfonestergruppen die Geschwindigkeitsverhältnisse erklären kann, zeigen die Vergleiche von Menthol, Isomenthol und trans-1-Isopropylcyclohexanol-2. In allen dreien stehen Hydroxyl und

Tabelle III

Solvolyse der Toluolsulfonsäureester von Menthol, Isomenthol und Isopropylcyclohexanol

		k_{50}	k_{40}	q
(a)		$0{,}56.10^{-6}$	$2{,}45.10^{-6}$	31,3
(b)		$2{,}2.10^{-6}$	$9{,}5.10^{-6}$	31,0
(c)		$1{,}2.10^{-6}$	$4{,}3.10^{-6}$	27,8

Isopropyl in trans-Stellung, für die man nach den üblichen Vorstellungen der Konstellationsanalyse die e, e-Lage postuliert. Im Menthol steht dazu das Methyl an C^1, trans-ständig zum Isopropyl in 4, in einer weiteren e-Lage, im Isomenthol dagegen steht es axial. Das sind die gewöhnlich angenommenen Konstellationen. Sie reichen aber zur Erklärung der Verhältnisse der Solvolysegeschwindigkeit nicht aus. Durch Eintritt des Methyls in 1 wird nämlich beim Menthol die Solvolysekonstante gegenüber dem trans-Isopropylcyclohexanol

auf etwa die Hälfte herabgesetzt, beim Isomenthol auf das doppelte erhöht, so daß letzteres 4mal so rasch reagiert wie Menthol. Dabei ist aber in beiden Fällen die Aktivierungsenergie gegenüber dem Isopropylcyclohexanol erheblich heraufgesetzt, beim Menthol um 3,5 kcal, im Isomenthol um 3. Für Menthol und Isomenthol entspricht dieser Unterschied von rund 0,5 kcal ungefähr dem Verhältnis der Geschwindigkeiten 1 : 4, aber das Isopropylcyclohexanol mit seiner um rund 3 kcal kleineren Aktivierungsenergie müßte demnach sehr viel schneller reagieren als beide. Hier muß ein erheblicher Einfluß der Stoßkonstanten vorliegen, um das auszugleichen. Dieses Beispiel mag — als eines von mehreren — genügen, um zu zeigen, daß mit den bisher gepflogenen Betrachtungen der Konstellationsanalyse, die in der Bedeutung von äquatorialer und axialer Lage der Substituenten besteht, allein ein Verständnis der Verhältnisse der Solvolysegeschwindigkeiten nicht zu gewinnen ist.

Tabelle IV

	Saures Succinat k_{40}	Toluolsulfonat $k_{50} \cdot 10^4$
cis-α-Dekalol, Schmp. 93°	0,452	3,65
trans-α-Dekalol, Schmp. 49°	0,011	1,86

Bei der Konstellationsanalyse sieht man sich weiteren Schwierigkeiten gegenüber, wenn man ihr verschiedene Methoden zugrunde legt und deren Ergebnisse miteinander vergleicht. So tritt neben das eben behandelte Verfahren, die Solvolysegeschwindigkeit der Toluolsulfonsäureester und verwandter Ester, das ältere der Verseifungsgeschwindigkeit der Carbonsäureester, bei denen in Axialstellung befindliche Gruppen wegen des Wasserstoffs am übernächsten Kohlenstoffatom *langsamer* reagieren sollen als äquatorialständige, mithin gerade umgekehrt wie bei der Solvolyse der Toluolsulfonsäureester. An zahlreichen Beispielen erscheint diese Umkehrung des Reaktionsgeschwindigkeitsverhältnisses bestätigt, aber es gibt davon bemerkenswerte Ausnahmen. Als Beispiele seien hier das cis-α-Dekalol, Schmp. 93° und das trans-α-Dekalol, Schmp. 49° behandelt. Beide tragen das Hydroxyl in cis-Stellung zur benachbarten Ringverknüpfungsstelle. Das cis-α-Dekalol Schmp. 93° zeigt, im Gegensatz zu anderen cis-Alkoholen, keine verringerte Verseifungsgeschwindigkeit seiner Carbonester. Man hat dies damit erklärt, daß die bei anderen cis-Alkoholen bevorzugte Axialstellung des Hydroxyls hier wegen Wechselwirkungen mit dem zweiten Ring benachteiligt ist und somit das Hydroxyl ganz überwiegend in die reaktionsfähigere äquatoriale gedrängt ist. Allerdings wird der Toluolsulfonsäureester sehr rasch solvolysiert unter Bildung von 90% Oktalin. Wenn man dafür Axialstellung der Estergruppe verantwortlich macht, muß man entweder annehmen, daß der Sulfon-

ester eine andere Konstellation besitzt als der Carbonester, oder daß die in geringer Menge im Konstellationsgleichgewicht befindliche Axialform eine besonders hohe Solvolysegeschwindigkeit besitzt. Am Modell kann man, wie gesagt, dem Hydroxyl dieses Alkohols sowohl eine äquatoriale wie eine axiale Lage geben; beide sind durch die Operation des Umklappens ineinander überführbar.

Beim trans-α-Dekalol Schmp. 49° ist wegen der Starrheit des trans-Dekalinringsystems, die für ein aus zwei starren Cyclohexanringen aufgebautem Modell besteht, eine solche Möglichkeit nicht gegeben. Das Hydroxyl muß sich hier in Axialstellung befinden; eine äquatoriale Stellung ist nur in Modellen möglich, bei denen mindestens einer der beiden Ringe die bewegliche »Wannenform« besitzt. Mit dieser Axialstellung ist die außerordentlich geringe Verseifungsgeschwindigkeit seiner Carbonester gut vereinbar. Der Toluolsulfonsäureester solvolysiert aber, unter Bildung von 90% Oktalin, nur halb so rasch wie der des Dekalols, Schmp. 93°, obwohl nach dem Modell die Stellung der Gruppen zur raschen und quantitativen trans-Abspaltung nach der bisher meist angenommenen Vorstellung geradezu prädestiniert ist. Die Aktivierungsenergie dieser Solvolysereaktion ist mit 25,1 kcal etwa um 1 kcal größer als die für die Solvolyse des cis-α-Dekalols, Schmp. 93°.

Aus diesem Beispiel geht hervor, daß die Unterschiede der Reaktionsgeschwindigkeiten die verschiedenen Reaktionen nicht eindeutige Schlüsse auf äquatoriale oder axiale Lage der Substituenten zulassen, und daß man wahrscheinlich genötigt sein wird, außerdem noch neben der starren »Sesselform« des Cyclohexans in besonderen Fällen auch die bewegliche »Wannenform« in die Modellbetrachtungen mit einzubeziehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der Konstellationsanalyse macht man die sowohl theoretisch als auch experimentell zu begründende vereinfachende Voraussetzung, daß nur mit der starren Form des Cyclohexanrings zu rechnen sei, an dem die Substituenten sich in äquatorialer und in axialer Lage befinden können. Dabei erscheint die äquatoriale Lage begünstigt. Durch Annahme der äquatorialen bzw. axialen Lage wurden die unterschiedlichen Reaktionsfähigkeiten stereoisomerer Verbindungen mit Erfolg erklärt.

Im ersten Teil der Abhandlung werden die Abkömmlinge des Cyclohexans mit denen des Cyclopentans — anstelle des hypothetischen Konstellationsprinzips — auf Grund völlig bewiesenen Konfigurationsangaben verglichen. Der zweite Teil beschäftigt sich — aus den zahlreichen Beispielen der Cyclohexanabkömmlinge ausgewählt — mit Menthol, welches mit Isomenthol bzw. mit cis- und trans-Isopropylcyclohexanol verglichen wird. Der dritte Teil ist einem aus der Dekalinreihe entnommenen Beispiel gewidmet; aus diesem geht hervor, daß man von den zwischen den Reaktionsgeschwindigkeiten verschiedener Reaktionen bestehenden Unterschieden keine eindeutige Schlüsse in bezug auf die äquatoriale bzw. axiale Lage der einzelnen Substituenten ziehen vermag. Bei der Betrachtung von Modellen wird es wahrscheinlich nötig sein, neben der starren »Sessel«-form des Cyclohexans auch die elastischere »Wannen«-Form in Rücksicht zu nehmen.

CONTRIBUTIONS TO THE ANALYSIS OF CONSTELLATION

W. HÜCKEL

(Institute of Pharmaceutical Chemistry of the University, Tübingen)

Summary

When establishing the constellation, one starts from the simplifying presumption (which still requires confirmation both theoretically and experimentally) that only the rigid form of the ring of cyclohexane is considered at which the substituents can occupy either an equatorial or an axial position. The equatorial position appears to be the most preferred. With the use of the equatorial and axial positions, differences in the reactivity of stereoisomers could be interpreted with success in the chemistry of sterines.

In the first part of the paper, derivatives of cyclohexane are compared to those of cyclopentane, based, in place of the hypothetic principle of constellations, on configurations completely confirmed by theoretical considerations. Part two is devoted to menthol (of the numerous examples of the derivatives of cyclohexane), comparing it to isomenthol and cis-, further to trans-isopropyl cyclohexanol. In the third part an example taken from the dekaline series is discussed. It was found that it is not possible to draw unequivocal conclusions from the differences observed between the reaction rates of different reactions, as regards the equatorial or axial position of the single substituents. When considering models, it will probably be necessary to consider also the more flexible "boat" form, in addition to the rigid "chair" form of cyclohexane.

ДАННЫЕ К КОНСТЕЛЛЯЦИОННОМУ АНАЛИЗУ

В. ХЮККЕЛЬ

(Институт фармацевтической химии Университета г. Тюбинген)

Резюме

При разработке вопросов констелляционного анализа автор исходит из того упрощенного, но нуждающегося как в теоретическом, так и экспериментальном доказательстве, предположения, что необходимо считаться только с жесткой формой циклогексанового кольца, в котором заместители могут находиться в экваториальном и аксиальном положениях. Экваториальное положение кажется несколько более благоприятным. При помощи экваториального и аксиального положений в химии стеринов успешно можно было объяснить разницу, наблюдающуюся в реакционной способности стереоизомеров.

В первой части работы автор сравнивает производные циклогексана с производными циклопентана, но исходя не из гипотетического констелляционного принципа, а с учетом полностью доказанной и теоретически конфигурации. Вторая часть работы из производных циклогексана занимается ментолом и сопоставляет его с изоментолом, а также с цис- и транс-изопропиловым циклогексаном. В третьей части работы автор обсуждает пример, взятый из ряда декалина, из которого выясняется, что из разниц, имеющихся между реакционными скоростьями отдельных реакций нельзя сделать единогласного вывода об экваториальном или аксиальном положении отдельных заместителей. При изготовлении модели вероятно окажется необходимым помимо этого учесть кроме жесткой формы »Z« и более упругую форму »U« циклогексана.

Prof. Dr. W. Hückel; Tübingen, Wilhelmstrasse 27.

HOCHSCHMELZENDE KARBIDE, SILIZIDE UND BORIDE

H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube

(I. Chem. Institut der Universität Wien, und Metallwerk Plansee A. G. Reutte)

Eingegangen am 16. Juni 1958*

Einführung

Die hohe technische Bedeutung, welche der Stoffklasse hochschmelzender Karbide, Silizide und Boride zukommt, ist eine Herausforderung an den Strukturchemiker, setzen doch die Probleme des hohen Schmelzpunkts, der großen Härte und nicht zuletzt der chemischen Beständigkeit insbesondere gegen Verzundern bei hohen Temperaturen die Kenntnis vom Aufbau und des zwischen den Bausteinen wirkenden Kräftespiels voraus. Was den zuletzt genannten Punkt der hier auftretenden Fest-Gas-Reaktionen betrifft, sind naturgemäß thermodynamische Betrachtungen von ebensolcher Nützlichkeit [1].

Die zu besprechenden Kristallarten sind dadurch charakterisiert, daß die mit Kohlenstoff, Silizium und Bor kombinierten Partner zu den Übergangsmetallen, vorwiegend der 4a-, 5a- und 6a-Gruppe des Periodischen Systems der Elemente zählen. Es sei erinnert, daß Monokarbide von Titan, Tantal und Wolfram die Basis der metallischen Hartstoffe, TiC und dessen Mischkarbide das Skelett sogenannter »hochwarm- und zunderfester« WZ-Legierungen bilden. Die wichtigste Frage des gegenseitigen Verhaltens findet durch die zielsichere röntgenographische Methodik in strukturchemischen Regeln und Bauplänen seine Anwort. Ist doch bekannt, daß die kubischen Monokarbide bei Isotypie und Einhaltung der Volumbedingung nach Hume — Rothery lückenlose Mischreihen eingehen [2].

Uranmonokarbid und sein Verhalten gegenüber Karbiden hochschmelzender Übergangsmetalle

In jüngster Zeit steigt das Interesse an Uranmonokarbid als Brennstoffmaterial für Reaktoren, da UC gegenüber Uranmetall isotrop ist und daher keine Ausdehnungsanomalie zeigt. UC besitzt einen um 1000° höheren Sch melz-

* Vorgetragen von H. Nowotny auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 13. Mai 1958.

punkt, ist gegen flüssiges Na beständig, ohne Schwierigkeit aus Oxyd und nuklear-reinem Kohlenstoff nach dem klassischen Verfahren der Hartmetalltechnik herstellbar und zudem über eine oxydative Behandlung leicht regenerierbar. Allerdings liegen auch unerwünschte Eigenschaften vor, wie etwa Pyrophorität, erhebliche Anfälligkeit gegen thermische Stoß- und Wechselbeanspruchung. Vorschläge, diesen Nachteil zu beheben, wurden z. B. durch Cermet-Kombinationen UC—Zr gemacht [3]. In einer davon verschiedenen Richtung verfolgten wir dieses Problem, indem versucht wurde, eine Verbesserung dieser Eigenschaftswerte durch Mischphasenbildung mit hochschmelzenden Monokarbiden zu erreichen. Aus diesem Grunde studierten wir das Verhalten von Uranmonokarbid mit Karbiden der 4a—6a-Gruppe.

Herstellung der Proben

Uranmonokarbid wurde durch Karburieren von UO_2 mit Kohlenstoff bei 1700 bzw. 1800° C im Vakuum hergestellt. Das so gewonnene Produkt enthielt nur einen geringen Anteil an UC_2. Das Ausgangsmaterial für die Karbide ZrC und VC war ebenfalls Oxyd und Kohlenstoff, während für die Darstellung von Niobkarbid NbC, Tantalkarbid TaC, Chromkarbid Cr_3C_2, Molybdänkarbid Mo_2C und Wolframkarbid WC reinste Metallpulver — neben Kohlenstoff — dienten. Niob- und Tantalmetall gelangten nach Versprödung hochgesinterter Stäbe durch reinsten Wasserstoff zum Einsatz. Die Karbide wurden in Pulverform — das Zerkleinern des stark pyrophoren UC und der höher UC-haltigen Preßlinge muß unter Einhaltung besonderer Vorsichtsmaßregeln erfolgen — in den entsprechenden Verhältnissen gemischt. Zur Diffusionserleichterung wurde wie bei früheren Untersuchungen [2] jeweils 1% Kobalt zugesetzt. Die durch kurzzeitiges Heißpressen bei etwa 1800° C erhaltenen zylindrischen Probekörper wurden nach sorgfältiger Befreiung der oberflächlich anhaftenden Graphitschicht 4 Stdn. bei etwa 2000° in einem Wolframrohrkurzschlußofen unter Argon geglüht. Tabelle I faßt die diesbezüglichen

Tabelle I

Verhalten von UC *gegenüber* TiC, ZrC, VC, NbC *und* TaC

System	$\frac{\Delta a}{a}$ in % *	Befund
UC—TiC	15	Mischungslücke
UC—ZrC	6,5	Lückenlose Mischreihe
UC—VC	18	Mischungslücke
UC—NbC	11	Lückenlose Mischreihe
UC—TaC	11	Lückenlose Mischreihe

* Bezogen auf das jeweils kleinere Gitter.

Ergebnisse zusammen [4]. Daraus ist ersichtlich, daß 1. Uranmonokarbid mit ZrC, NbC und TaC lückenlos mischbar ist [5] und 2. dagegen mit den ebenfalls isotypen Monokarbiden Ti C und VC weite Mischungslücken bestehen. Dieser Befund steht wieder im völligen Einklang mit der Volumbedingung, da im Falle 1 der relative Unterschied in der Gitterkonstante unterhalb, im Falle 2 in der Nähe bzw. oberhalb 15% liegt. Interessant ist die starke Einformung des hochschmelzenden Ti-Karbides durch Mischkristallbildung. Im übrigen erweist sich UC als besseres Lösungsmittel für die anderen Karbide

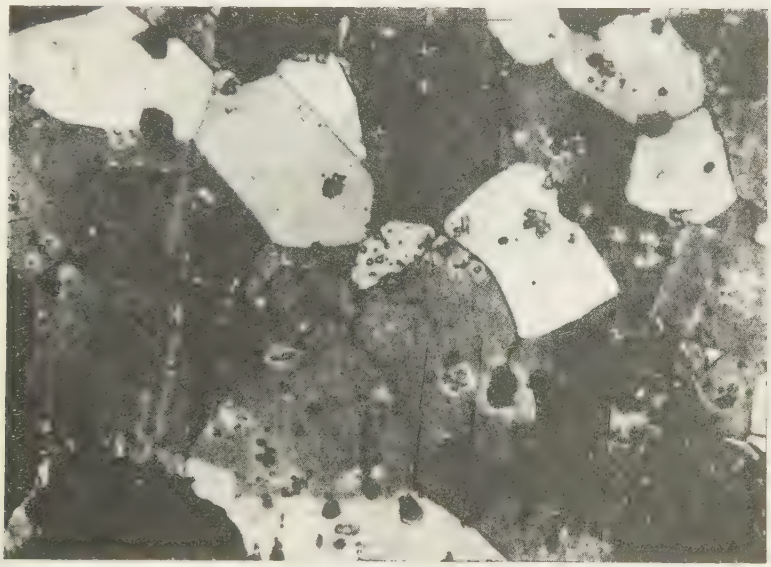


Abb. 1. Gefüge einer Sinterprobe mit 50 Mol % UC und 50 Mol % WC (600 ×)

als umgekehrt, was auch 3. für die Kombination mit den Karbiden Cr_3C_2, Mo_2C und WC gilt. Mit diesen ergibt sich eine begrenzte Mischphasenbildung auf der UC-Seite von 5—10 Mol%; hier tritt jedoch zumindest [5] ein Doppelkarbid auf, welches in allen drei Systemen: U—Mo—C, U—W—C und U—Cr—C isotyp ist [6]. Das Gefüge der homogenen U—W—C-Phasen zeigt Abb. 1. Von U—Cr-Karbid gelang es Einkristalle herzustellen, die sich für DK-Aufnahmen eigneten. Die bisher vorliegenden röntgenographischen Daten liefern einen Hinweis dafür, daß der Struktur in erster Näherung ein Bauplan dichter Metallschichten mit Rhythmus AB_zCD_zA zugrunde liegt. Es besteht hier eine Mischung zwischen der Folge: 2er-Lücke—3er-Lücke—2er-Lücke—3er-Lücke. Der Typ vermittelt zwischen Disiliziden und Karbiden. Die Kohlenstoffatome sind in den Lücken plaziert. Allerdings ist das Gitter nur pseudohexagonal mit rhombischer Symmetrie D_{2h}^{16} und besitzt gemäß der

komplexen Metallschicht eine Überstruktur. Die Gitterkonstanten gehen aus Tabelle II hervor.

Tabelle II

Gitterkonstanten der Doppelkarbide

	a	b	c	a/b (ideal = $\sqrt{3}$)	c/2b
Cr—U—C	5,42	3,22	10,6	1,69	1,65
Mo—U—C	$5,61_2$	$3,22_6$	$10,9_5$	$1,73_5$	1,70
W—U—C	5,62	$3,24_5$	$10,9_5$	$1,73_2$	1,69

Ähnliche Fälle liegen z. B. bei den von SCHÖNBERG [7] gefundenen Nitriden (Ta_3MnN_4 oder Ta_2FeN_3) vor. Die Metallschichten haben bei diesen Nitriden den Rhythmus ABAC.

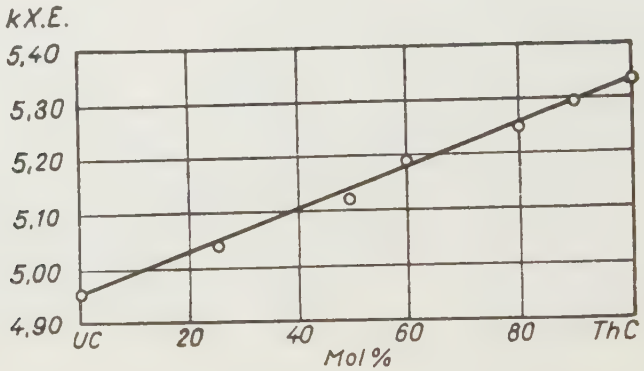


Abb. 2. Verlauf der Gitterkonstanten in: UC—ThC

Ergänzend zu diesen Teilsystemen untersuchten wir die Reihe: UC—ThC. Es wurde hier die Methode der gemeinsamen Karburierung der Oxydgemische gewählt; nach neuerlichem Naßvermahlen erfolgte Heißpressen bei rd. 2000° C und Temperung in einer Vakuumsinterglocke bei 1800° C (1 Stde.). Die röntgenographische Auswertung geht aus Abb. 2 hervor [8]. Damit wird bewiesen, daß VC und ThC lückenlos mischbar sind.

Silizide und Boride

Die bezüglich der Stabilität mit den Monokarbiden vergleichbaren Phasen sind vor allem die Disilizide mit einem ziemlich einheitlichen Strukturprinzip, das sich ebenfalls deutlich im Mischungsverhalten widerspiegelt, sowie die Me_5Si_3-Phasen. Das ausführliche Studium dieser Pseudozwei- und

Mehrstoffsysteme ist in der Entwicklung des auf $MoSi_2$ basierenden neuen Heizleitermaterials begründet, da $MoSi_2$ wegen seiner selbstheilenden Schutzschichtbildung dem Luftangriff bis 1700° C zu widerstehen vermag.

Die Me_5Si_3-Phasen, welche hinsichtlich der Stabilität mit den Disiliziden in systematische Konkurrenz treten, nehmen insoferne eine Schlüsselstellung ein, als sie zwischen den kleine Metalloide enthaltenden Phasen einerseits und den Germaniden, Arseniden usw. andrerseits strukturell vermitteln. Ergebnisse über Me_5Si_3-Phasen sind in Tabelle III zusammengefaßt: Sie zeigt

Tabelle III

Binäre Me_5Si_3*-Phasen und entsprechende ternäre Phasen mit* C, B, N *und* O

Übergangsmetall	Binäre Phasen	Ternäre Phasen mit				Ternäre Phasen mit B
		C	B	N	O	
Ti	$D8_8$	$D8_8$	?	?	?	
Zr.	?	$D8_8$	$D8_8$	$D8_8$	$D8_8$	
Hf.....	?	$D8_8$	?	?	?	
V	T 1	$D8_8$	$D8_8$	$D8_8$	—	T 2
Nb	T 1	$D8_8$	$D8_8$	$D8_8$	—	T 2
Ta	T 1	$D8_8$	$D8_8$	$D8_8$	—	T 2
Cr.....	T 1	$D8_8$	$D8_8$	—	—	Cr_5B_3
Mo	T 1	$D8_8$	—	—	—	T 2
W.....	T 1	$D8_8$	—	—	—	T 2

$D8_8$ = Hexagonal (Mn_5Si_3-Typ) T 1 = Tetragonal D_{2d}^{11} (W_5Si_3-Typ) T 2 = Tetragonal D_{4h}^{18} (Cr_5B_3-Typ)

die Existenz einer binären Me_5Si_3-Phase (T 1) [9], ferner die durch kleine Metalloide stabilisierte Phase mit Struktur ($D8_8$) [10] sowie eine Bor-stabilisierte ternäre Me_5Si_3-Phase [11].

Im $D8_8$-Typ besteht ein Austausch von Me durch Si und von Si durch das kleine Metalloid X gemäß: $Me_6(Me, Si)_4(Si, X)_6$, wobei nach PARTHÉ der Metalloidgehalt (X) in gesetzmäßiger Weise mit der Stellung des Metallpartners in Beziehung steht [12].

Die besonderen Eigenschaften, die an Boriden der Übergangsmetalle bekannt wurden, verstärken das Interesse am Aufbau von Silicoboriden der 4a- bis 6a-Gruppe. Zr-Boride werden als Werkstoff für Raketendüsen erprobt, Cr-Boride für korrosionsfeste Aufspritzlegierungen und Ti—Zr-Boride finden als Tiegelmaterial zur Metalldestillation in der Praxis Eingang. Bei der Kombination von Boriden und Siliziden soll der Bildung von Borsilikaten als Zunderschutz erhöhte Bedeutung zukommen.

Ausgangsmaterialien und Herstellung

Die Proben wurden aus den pulverförmigen Ausgangskomponenten nach dem Sinterverfahren und durch Lichtbogenschmelzen hergestellt. Verwendet wurden reinstes Molybdän-, Wolfram- und Siliziumpulver mit Gehalten über 99,9%. Das Bor war 95- bis 96%ig. Die Metalle Vanadin, Niob und Tantal wurden wieder in Form ihrer Hydride eingesetzt. Für die Hydrierung

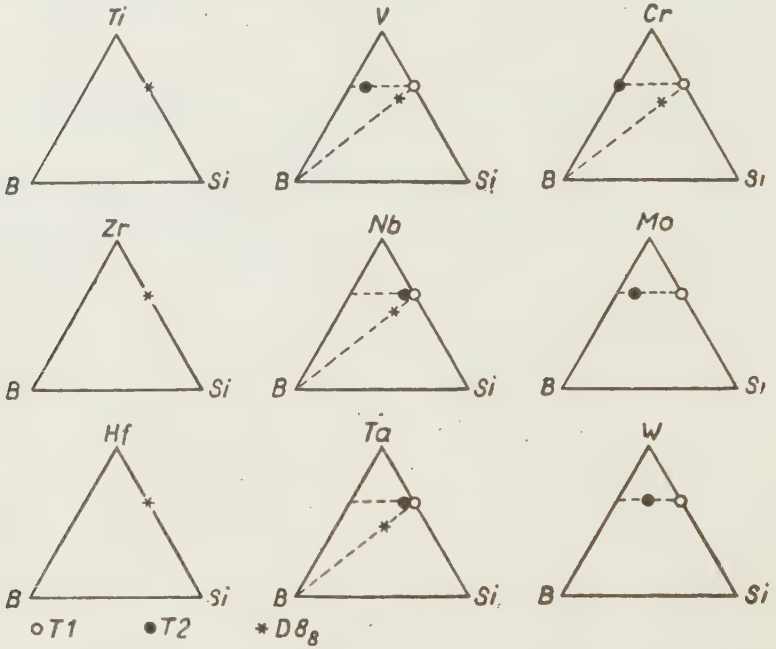


Abb. 3. Lage der T 1-, T 2- und $D8_8$-Phase in den Dreistoffsystemen der hochschmelzenden Übergangsmetalle mit Silizium und Bor.
T 1-: weißer Punkt; T 2: schwarzer Punkt; $D8_8$: Stern

benutzten wir Wasserstoff, der durch Abbau von reinstem Titanhydrid entwickelt wird [13]. Da die Bildung der Silizide und Boride bzw. der ternären Phasen meist exotherm verläuft, war die erzielte Homogenität der Proben schon nach einer Operation ausreichend. Die Legierungen wurden sodann bei einheitlicher Temperatur unter reinstem Argon geglüht und rasch abgekühlt.

Eine Zusammenstellung der Ergebnisse im Gebiet um rd. 60 At% Me kennzeichnet die Lage der 3 Kristallarten: T1, T2 und $D8_8$. Man sieht, daß von diesen Phasen die T 1-Phase stets als Randphase Me_5Si_3 bzw. $Me_5(Si, B)_3$-Mischkristall auftritt (Abb. 3). Die Löslichkeit von Bor im T 1-Typ ist bereits als Anzeichen für den Strukturwechsel nach T 2 aufzufassen. Die T 2-Phase wandert auf der Linie Me(5)Si(3) — Me(5)B(3), und zwar beim Übergang von

der 5a- zur 6a-Gruppe zu höheren und bei zunehmender Periodenzahl zu niedrigeren Borgehalten. In der 4a-Gruppe konnten bis jetzt weder T 1 noch T 2 gefunden werden, obwohl nach obigem Schema für Ti—Si—B bzw. Zr—Si—B ähnliche Verhältnisse wie bei Nb—Si—B möglich wären. Indessen dürften bei Titan und Zirkonium schon ganz geringe Mengen an Sauerstoff und Stickstoff eine für die Stabilisierung wesentliche Rolle spielen.

Die $D8_8$-Phase verlagert sich in Richtung auf die Borecke in dem Maße, als Gruppen- und Periodenzahl zunimmt [14]. Allerdings sind für das Bestehen dieser Kristallart bei Mo—Si—B und W—Si—B bisher keine Hinweise gefun-

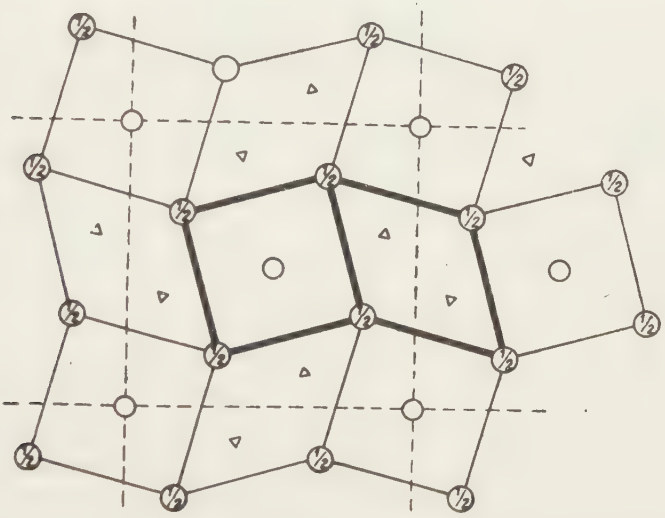


Abb. 4. U_3Si_2-Struktur
○ Metall; △ Bor, Silizium, Aluminium, Germanium

den worden. Bemerkt sei, daß innerhalb einer Gruppe sich T 1—T 2 einerseits und T 1—$D8_8$ andrerseits hinsichtlich des Borgehaltes gegenläufig bewegen; besonders gering sind die Unterschiede in der Zusammensetzung der drei Typen bei Nb—Si—B.

Dieser Überblick legt die Ansicht nahe, daß die T 1- und T 2-Phasen im Falle von Nb_5Si_3 und Ta_5Si_3 nicht, wie früher angenommen [15], Hoch- und Tieftemperaturformen als vielmehr eine binäre (T 1) und eine ternäre Phase (T 2) darstellen. Auf die Tatsache, daß sich Cr_5B_3 als binäre Phase vollständig in dieses System einordnet, sei aufmerksam gemacht.

Die ausführliche Strukturdiskussion der T 1- und T 2-Phase führt schließlich noch zur Aufklärung einer metallreichen isotypen Boridphase in den Systemen: V—B, Nb—B, Ta—B. Nach den von KIEFFER, BENESOVSKY und FINDEISEN [16] ermittelten Zustandsdiagrammen, V—B und Nb—B,

tritt zwischen 30 und 45 At% B jeweils eine Kristallart auf; beide wie auch die analoge Kristallart im System Ta—Si—B sind isotyp. Aus der Verwandtschaft mit der T2 Struktur, welche — wie im übrigen auch T 1 zur Klasse der Polyflußspatstrukturen (C 1, C 16 usw.) gehört [17] — konnte eine Zelle hergeleitet werden, die nichts anderes darstellt als den U_3Si_2-Typ; damit ist ein weiteres Beispiel für die Schräglinienbeziehung: Bor—Silizium gegeben. Struktur und Daten gehen aus Tabelle IV und Abb. 4 hervor [18]. Bemer-

Tabelle IV

Vertreter mit U_3Si_2-Struktur

	a (kX· E)	c (kX· E)	c/a
U_3Si_2	7,315	3,892	0,532
Th_3Ge_2.....	7,955	4,161	0,532
Th_3Al_2	8,13	4,22	0,518
V_3B_2	$5,73_5$	$3,02_6$	0,528
Nb_3B_2	$6,17_3$	$3,27_4$	0,530
Ta_3B_2.....	$6,17_2$	$3,28_0$	0,523

kenswert ist die Tatsache, wonach sich diese Struktur als wechselweise Vereinigung der jeweils verkleinerten stabilisierten Zellen von raumzentriertem Metall (A 2) einerseits und der Diboridzelle (C 32) andrerseits auffassen läßt [19].

Die Vanadin- und Niobsysteme rücken auch die Bedeutung der anderen kleinen Metalloide, nämlich Stickstoff und Sauerstoff in ein besonderes Licht. Die in überraschend großer Zahl gefundenen Suboxyde und Subnitride, deren Kenntnis man in erster Linie SCHÖNBERG [7] aus der Schule HÄGG verdankt, beanspruchen nicht allein unsere Aufmerksamkeit, weil z. B. V_3N, V_2O oder NbO [18] als Verunreinigungsphasen auftreten, sondern auch wegen des ausgedehnten Mischungsverhaltens mit den Karbiden, Siliziden und möglicherweise auch Boriden. Deutlich findet dies z. B. in der Mischkristallbildung Nb(C, N, O)—UC oder Th(O, C)—U(O, C) seinen Ausdruck, von der schon erwähnten $D8_8$-Phasen-Stabilisierung ganz abgesehen. Auf der anderen Seite sind aber gerade damit Möglichkeiten geboten, neue Cermet-Kombinationen zu prüfen und in Neuland vorzustoßen.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird über kristallchemische Untersuchungen an hochschmelzenden Karbiden, Siliziden und Boriden berichtet. Uranmonokarbid sowie Gemische desselben mit TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2, Mo_2C, WC und ThC werden durch Heißpressen hergestellt. UC bildet mit ZrC, NbC, TaC und ThC lückenlose Mischkristallreihen, dagegen bestehen bei

TiC und VC große Mischungslücken. Im Falle der Karbide der 6a-Gruppe entstehen isotype Doppelkarbide. Gitterkonstanten und prinzipieller Aufbau werden ermittelt.

In den Dreistoffsystemen: Metall-Silizium-Bor wird die Lage der drei Kristallarten: T1 (W_5Si_3-Typ), T2 (Cr_5B_3-Typ) und $D8_8$ (Mn_5Si_3-Typ) für die Metalle der 4a, 5a — und 6a Gruppe festgelegt.

Die Kristallarten V_3B_2, Nb_3B_2 und Ta_3B_2 wurden mit U_3Si_2 isotyp gefunden.

LITERATUR

1. Vgl. etwa L. Brewer, O. Krikorian: AEC. UCRL 2544, Univ. of Calif. (1954). H. Nowotny, B. Lux, H. Kudielka: Mh. Chem. **87**, 447 (1956).
2. H. Nowotny, R. Kieffer: Z. Metallforschg. **2**, 257 (1947).
3. H. M. Finniston, J. P. Howe: Progr. in Nuclear Energy (Pergamon Press, London) 1956.
4. H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky, E. Laube: Mh. Chem. **88**, 336 (1957).
5. Schmelzdiagramme nach K. Whitehead, L. P. Brownlee und T. Raine (Unveröffentlichter Bericht, 1957) liefern eine Bestätigung für die lückenlose Mischbarkeit.
6. Als wahrscheinlichste Zusammensetzung kommt $MeUC_2$ (Me = Cr, Mo, W) in Frage, doch weist die entsprechende WUC_2-Phase einen deutlichen homogenen Bereich auf.
7. N. Schönberg: Acta chem. Scand. **8**, 213 (1954).
8. E. Laube, H. Nowotny: Mh. Chem. **89**, 312 (1958).
9. Die Struktur von T 1 wurde an Mo_5Si_3 und W_5Si_3 zuerst von B. Aronsson: Acta chem. Scand. **9**, 137 (1955) hergeleitet.
10. Der $D\,8_8$-Typ wurde erstmals bei Mn_5Si_3 gefunden und hängt eng mit dem aufgefüllten NiAs-Typ zusammen.
11. E. Parthé, B. Lux, H. Nowotny: Mh. Chem. **86**, 859 (1955).
12. E. Parthé: Powder Met. Bull. **8**, 23 (1957).
13. B. Lux: Planseeber. Pulvermetallurgie **4**, 7 (1956).
14. H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky: Planseeber. Pulvermetallurgie **5**, 86 (1957).
15. E. Parthé, H. Nowotny, H. Schmid: Mh. Chem. **86**, 385 (1955).
16. Dissertation G. Findeisen: Techn. Hochschule Graz 1957, noch unveröffentlicht.
17. H. Nowotny, A. Wittmann: Mh. Chem. **89**, 220 (1958). Bezüglich Th_3Al_2 vgl. P. B. Braun, J. H. N. van Vucht: Acta cryst. **8**, 117 (1955).
18. NbO wurde gelegentlich als Nb-Borid angesehen. Vgl. L. H. Andersson, R. Kiessling: Acta chem. Scand. **4**, 160 (1950).
19. H. Nowotny, F. Holub, A. Wittmann: Symposium on Physical Chemistry of Metallic Solutions and Intermetallic Compounds, Teddington, 4.—6. Juni 1958.

CARBIDES, SILICIDES AND BORIDES OF HIGH MELTING POINT

H. NOWOTNY, R. KIEFFER, F. BENESOVSKY and E. LAUBE

(I. Chemical Institute, University of Vienna, and Metallwerk Plansee A. G., Reutte)

Summary

The present paper deals with the crystal chemistry of high melting carbides, silicides and borides. UC and mixtures of UC together with TiC, ZrC, VC, NbC, TaC, Cr_3C_2, Mo_2C, WC and ThC were prepared by the method of hot-pressing. It was found that UC forms a series of mixed crystals, respectively, with ZrC, NbC TaC and ThC. Between UC and, respectively, TiC and VC a gap of miscibility occurs. Double carbides of uranium and, respectively, Cr, Mo and W were found to be of isotype structure. Lattice parameters are determined and a principle of structure is worked out.

Ternary systems such as: Me — Si — B (Me = 4a-, 5a- and 6a group) were investigated with respect to the phases T1 (W_5Si_3 — type) T2 (Cr_5B_3 — type) and $D8_8$ (Mn_5Si_3 — type). It was shown that V_3B_2, Nb_3B_2 and Ta_3B_2 have U_3Si_2 structure.

ВЫСОКОПЛАВКИЕ КАРБИДЫ, СИЛИЦИДЫ И БОРИДЫ

Х. НОВОТНЫ, Р. КИФФЕР, Ф. БЕНЕШОВСКИ и Э. ЛЯУБЕ

(Институт физической химии Университета, г. Вена, и Металлургический завод Плансе, г. Реутте)

Резюме

Кристаллы этой группы характеризуются тем, что комбинирующийся с углеродом, кремнием или бором компонент представляет собой переходной металл и принадлежит в основном к элементам групп 4а, 5а и 6а периодической системы.

Согласно исследованиям авторов монокарбид урана может соединяться с компонентами ZrC, NbC и TaC без пробелов, напротив при его соединении с изотипными монокарбидами TiC и VC возникают широкие пробелы. Из U—Cr-карбида удалось получить монокристаллы, подходящие и для снятия ДК. UC и ThC смешиваются тоже без пробелов.

Авторы обнаружили существование бинарной фазы Me_5Si_3 (T 1), стабилизированную небольшим количеством металлоидов фазу строения $D8_8$, и стабилизированную бором третичную фазу Me_5Si_3. Комбинированием боридов и силицидов можно расширить область применения этих соединений.

Prof. Dr. Hans Nowotny; Wien IX. Währingerstr 42.

Dr. R. Kieffer
Dr. F. Benesovsky } **Metallwerk Plansee A. G., Reutte**
E. Laube

DIE KATALYTISCHEN EIGENSCHAFTEN VON NICKEL—ALUMINIUM-MISCHOXYDEN

G. Rienäcker

(Gemeinsam bearbeitet mit H. H. Plagemann und H. Latka)

(I. Chem. Institut der Humboldt-Universität, Berlin)

Eingegangen am 17. Juli 1958*

I.

Stoffmischungen haben bekanntlich bei geeigneter Herstellung oft wesentlich andere katalytische Eigenschaften, als sie sich aus den Eigenschaften der einzelnen Komponenten vorhersagen lassen. Bemerkenswert ist, daß auch beträchtliche Verstärkungen auftreten können, dies ist natürlich für die praktische Verwendung als Mischkatalysatoren von besonderer Bedeutung. Über ein Problem aus dem Gebiete der katalytischen Wirksamkeit von *Oxydgemischen* möchte ich hier berichten.

Auch die katalytischen Eigenschaften von Oxydgemischen weichen sehr häufig von der Additivität ab, sowohl nach oben, also im Sinne einer Verstärkung, als auch nach unten, im Sinne einer Abschwächung. In vielen Fällen kennen wir auch die Ursachen und die Deutungsmöglichkeiten. Sie können z. B. auf die Änderung der Sauerstofftension zurückgeführt werden, wie wir an mehreren Beispielen zeigen konnten [1]. Zweitens gibt es schon zahlreiche Beispiele dafür, daß die elektronische Fehlordnung von halbleitenden Oxyden durch Zuschläge verändert werden kann, was die katalytischen Eigenschaften stark beeinflußt [1, 2].

Drittens können durch Festkörperreaktionen neue Verbindungen auftreten, die selbstverständlich andere chemische und auch katalytische Eigenschaften haben, als die Komponenten (meist haben sie aber, katalytisch gesehen, weniger gute Aktivitäten); und viertens bestehen seit den Arbeiten Wilhelm Janders [3] und Hüttigs [4] Vorstellungen und Theorien über die sogenannten aktiven Zwischenzustände, die als Vorstufe der Verbindungsbildung bei Festkörperreaktionen auftreten sollen (so z. B. auch bei der Spinellbildung), und die sich durch eine starke Auflockerung, große Oberflächenentwicklung, große Adsorptionsfähigkeit und oft auch besonders gute katalytische Eigen schaften auszeichnen sollen.

* Vorgetragen von G. Rienäcker auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker in Budapest am 16. Mai 1958.

Die Bedeutung der experimentell erwiesenen Änderung der katalytischen Wirksamkeit infolge Änderung der Bindungsfestigkeit des Sauerstoffes oder infolge Änderung des elektronischen Fehlordnungszustandes auch für die praktische Katalyse ist klar erwiesen. Dagegen ist die Frage der Existenz und Bedeutung der aktiven Zwischenstufen für die Katalyse noch unklar und vor allem umstritten. An einem der schon beinahe klassischen Paradebeispiele solcher Festkörperreaktionen mit aktiven Zwischenstufen, nämlich der Spinellbildung aus Zinkoxyd und Eisenoxyd, konnten z. B. Bupp und Scott [5] (im Jahre 1951) weder durch Untersuchungen der Oberflächengröße noch durch katalytische Untersuchungen solche Zwischenzustände nachweisen. Die Frage ist aber sehr wichtig, denn wir waren z. B. bisher der Ansicht, daß die Rätsel mancher bisher noch unerwarteten und ungeklärten katalytischen Aktivierung bei ganz bestimmter präparativer Herstellung eines oxydischen Mischkatalysators wahrscheinlich dadurch erklärt werden könnten, daß bei geeigneter Herstellung eben gerade solche aktiven Zwischenzustände erzeugt worden seien.

II.

Aus diesen Gründen wurden gemeinsam mit Herrn Dr. Plagemann im Institut für Katalyseforschung der Deutschen Akademie der Wissenschaften in Rostock und Herrn Latka in I. Chemischen Institut der Humboldt-Universität, Berlin, die katalytischen Eigenschaften eines geeigneten Oxydpaares untersucht, und zwar sowohl unter Berücksichtigung etwa möglicher aktiver Zwischenzustände als auch in Bezug auf die Frage, ob die elektronischen Fehlordnungszustände dieser Oxyde die katalytischen Eigenschaften bestimmen oder beeinflussen. Für unsere Untersuchungen haben wir als Beispiel das Oxydpaar NiO/Al_2O_3 ausgewählt ; als Testreaktion für die Prüfung der katalytischen Eigenschaften ist der Zerfall des Distickstoffmonoxydes, N_2O, benutzt worden.

Die reinen Grundoxyde waren vorher auf hohe Temperatur vorerhitzt worden, um auszuschließen, daß sie selbst noch weitere Veränderungen durch Temperaturbehandlungen erleiden würden.

Bei Erhitzen einer Mischung aus Nickeloxyd und Aluminiumoxyd auf hohe Temperaturen (von 1050° C an aufwärts) bildet sich durch eine Festkörperreaktion dieser beiden Oxyde der Nickel—Aluminium-Spinell $NiAl_2O_4$, dessen Struktur bekannt ist. Die Atomverteilung liegt zwischen der eines normalen und der eines inversen Spinells [6].

Zur Prüfung der Frage, ob im Verlauf der Festkörperreaktion zwischen diesen beiden Grundoxyden aktive Zwischenzustände auftreten, wurden die Oxydmischungen im Mischungsverhältnis 1 : 1 jeweils auf bestimmte Vorerhit-

zungstemperaturen erhitzt (zwischen 400° und 1400° C). Von diesen so erhaltenen Präparaten wurden dann die katalytischen und eine Reihe anderer Eigenschaften bestimmt.

Einige weitere Worte zur Begründung der Auswahl unserer Testobjekte:

1. Eines der beiden Oxyde muß katalytisch aktiv sein gegenüber dem N_2O-Zerfall. Dies ist beim Nickeloxyd in ausgezeichneter Weise der Fall, NiO ist als Defektleiter ein sehr guter Katalysator für diese Reaktion.

2. Wegen der notwendigen hohen Vorerhitzungstemperaturen müssen Oxyde ausgewählt werden, die einen außerordentlich geringen Dampfdruck haben, damit bei der Vorerhitzung der Oxydgemische nicht etwa Transportvorgänge über die Gasphase verlaufen und Festkörperreaktionen vortäuschen.

3. Die Spinellbildungstemperatur muß hoch sein, damit ein genügend großes und auch relativ hohes Temperaturgebiet vorhanden ist, in dem sich die fraglichen aktiven Zwischenzustände ausbilden können. Die Spinellbildung tritt ab 1050° C ein.

4. Die notwendigen Vorerhitzungstemperaturen (im folgenden: VET) sollen möglichst über den Meßtemperaturen der Katalyse liegen, damit nicht während der katalytischen Messungen noch Änderungen im Festkörper eintreten.

5. In den benutzten Temperaturgebieten dürfen keine Umwandlungspunkte irgend eines der beteiligten festen Stoffe liegen, um Hedvalleffekte auszuschließen.

6. Auch die Testreaktionen sollen übersichtlich sein, d. h. einen eindeutigen Reaktionsverlauf zeigen, außerdem soll ihr Reaktionsmechanismus auch in elektronischer Hinsicht bekannt sein.

Alle diese Voraussetzungen erfüllen die gewählten Oxyde und die Testreaktion in sehr guter Weise.

III.

Die Ausgangsoxyde, durch Verglühen der Nitrate hergestellt, wurden vor ihrer Verwendung grundsätzlich auf 1200° C vorerhitzt (es lag also α-Al_2O_3 vor), dann feinst gepulvert und anschließend innigst gemischt. Jeweils neue Chargen dieser Mischungen wurden dann ebenfalls sechs Stunden auf Temperaturen zwischen 400° und 1200° C (in einzelnen Fällen bis 1400° C) vorerhitzt.

Die Farbe der Mischungen war grau-grün, etwas olivstichig, und zwar bis zu VET von etwa 1000°, ab 1050° wurden sie blaustichig, nach Vorerhitzung auf 1200 bis 1400° zeigten sie die leuchtend blaue Farbe des Spinells.

Alle Oxyde und Mischungen wurden röntgenographisch untersucht, und zwar nach der Präzisionsmethode von STRAUMANIS. Die Ergebnisse sind, kurz zusammengefaßt, folgende:

1. Ab 1050° C VET treten die Spinell-Linien auf, bei 1200° C sind sie sehr deutlich und bei 1400° C nur noch ausschließlich vorhanden.

2. Bei keinem Präparat konnte eine Linienverbreiterung beobachtet werden; danach entstehen also bei keiner Vorerhitzungstemperatur hochdisperse Produkte bei der Festkörperreaktion. Im Gegenteil konnte überall

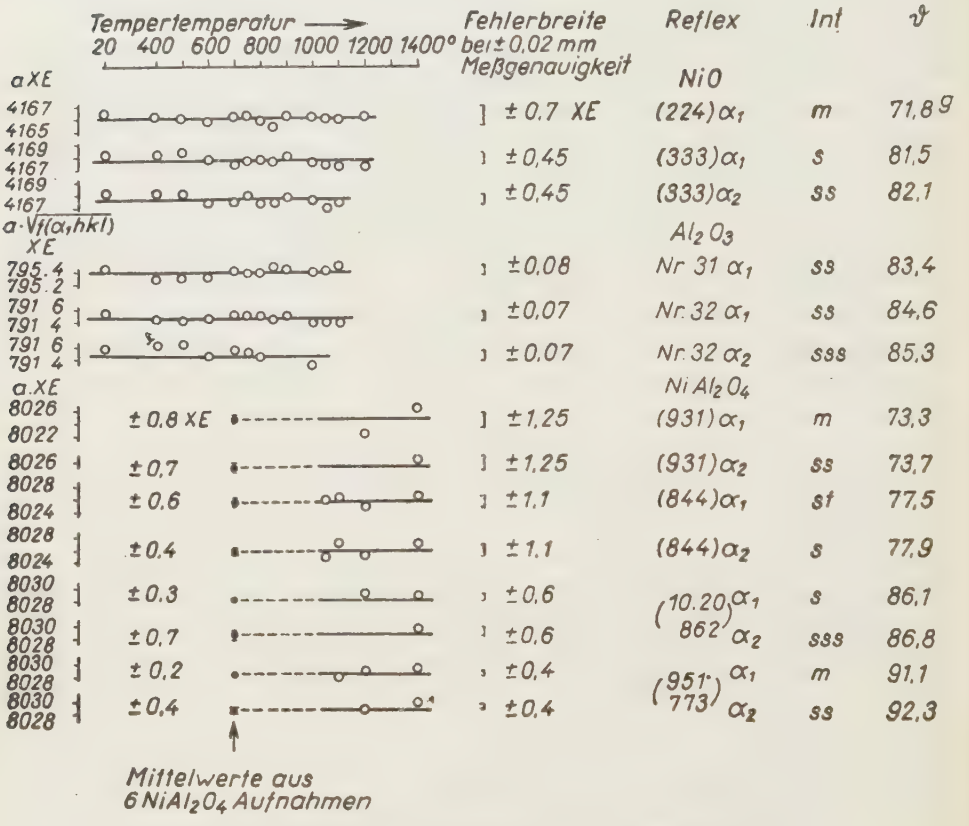


Abb. 1. Gitterkonstanten von NiO, Al_2O_3 und $NiAl_2O_4$ (1 : 1)

die sogenannte van Arkel-Aufspaltung beobachtet werden, die ein Beweis für das Vorliegen gut kristallisierter Bereiche ist.

3. In der ganzen Reihe traten keinerlei Änderungen der an sich recht geringen diffusen Untergrundschwärzung auf.

4. Die genaue Ausmessung ergab keine merklichen Abweichungen der Linienabstände und damit der Gitterkonstanten von den theoretischen Werten (max. etwas über 1 XE, also zwischen 1 bis 2/1000Å) (vgl. Abb. 1). Es liegen also keine Anzeichen für gestörte oder aufgeweitete Gitter vor.

IV.

Zur Bestimmung der absoluten Größe der gesamten Oberfläche wurden von allen Präparaten Messungen der Butanadsorption nach der von uns und anderen schon oft benutzten Methode von B-E-T ausgeführt. Frühere Autoren, z. B. JANDER und HÜTTIG, schlossen aus der Farbstoffadsorption aus Lösung auf die Oberflächengröße, doch ist nach neueren Erfahrungen diese Methode

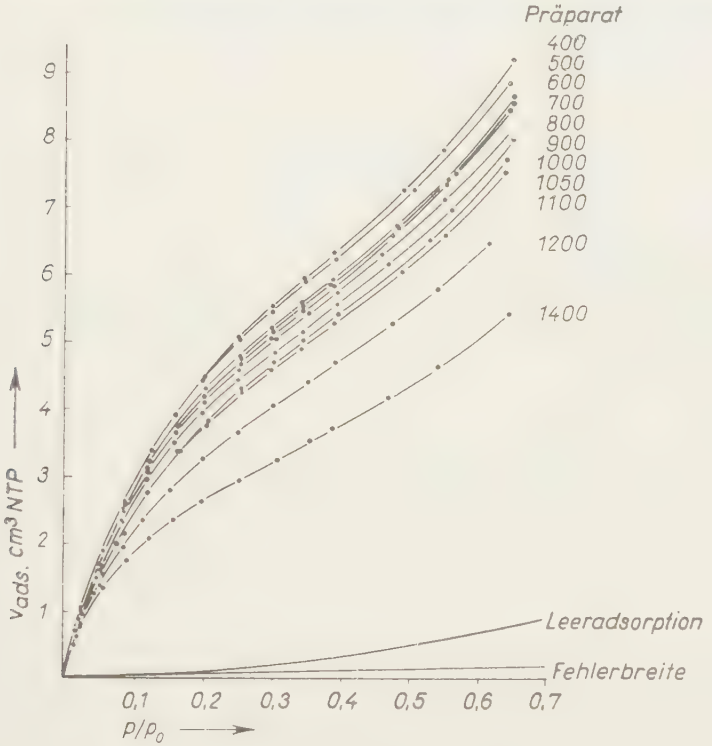


Abb. 2. Adsorptionsisothermen an NiO/Al_2O_3 (1 : 1)

unzuverlässig und völlig launenhaft; sie läßt bei solchen Stoffen überhaupt keine Schlüsse auf die Oberflächengröße zu.

Das Ergebnis zeigen die Abbildungen 2 und 3. Die Gesamtoberfläche nimmt infolge Sinterung bis zu VET von 1050° C ganz gleichmäßig etwas ab. Ab 1050° VET, bei der also die Spinellbildung merklich einsetzt, nimmt die Oberflächengröße viel stärker, aber immer noch stetig ab. In keinem Gebiet der VET sind Anzeichen für Oberflächenvergrößerungen, Auflockerungen oder aktive Zustände aufzufinden.

Diese Ergebnisse stehen in vollem Einklang mit denen von BUPP und SCOTT am System ZnO/Fe_2O_3 [5].

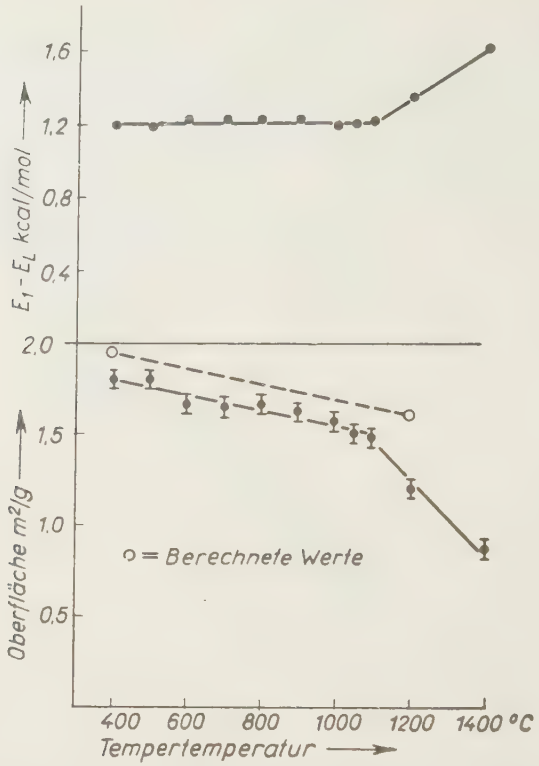


Abb. 3. Oberflächengrößen der NiO/Al_2O_3 Präparate (1 : 1)

V.

Der N_2O-Zerfall wurde nach der statischen Methode durch manometrische Messung der Druckzunahme verfolgt. Er verläuft an Al_2O_3 glatt nach erster Ordnung, an NiO nach einer gehemmten ersten Ordnung, die Reaktion wird durch Sauerstoff gehemmt (— das ist schon lange bekannt). An den Mischungen bzw. am Spinell haben wir erste Ordnung mit deutlicher Sauerstoffhemmung beobachtet.

Schon ein Blick auf das Arrhenius-Diagramm, in dem die Reaktionsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Temperatur eingezeichnet ist (Abb. 4), zeigt einen sehr regelmäßigen Gang der katalytischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur. Die katalytische Aktivität des Spinells ist vergleichsweise gering.

In Abb. 5 sind die Verhältnisse nochmals dargestellt. Da die Aktivitäten stark verschieden sind, bzw. die Katalysatoren in sehr verschiedenen Temperaturbereichen aktiv sind, ist als einheitliches Maß zum Vergleich der kataly-

tischen Aktivität diejenige Temperatur angegeben, bei der in einer bestimmten, für alle Katalysatoren gleichen Zeit ein bestimmter Umsatz erzielt wird.

Bis zur Vorerhitzungstemperatur von 800° C zeigen die Mischungen Aktivitäten, die etwas unterhalb denen der reinen Nickeloxyde liegen, wobei zu berücksichtigen ist, daß sie ja auch nur zu 50% aus NiO bestehen. Der schwache Abfall bis 800° C VET ist auf Oberflächenschrumpfung infolge Sinterung zurückzuführen.

Bemerkenswerterweise tritt bei keiner der untersuchten Mischungen der verschiedensten VET irgend ein Zeichen einer Aktivierung auf, wie man sie

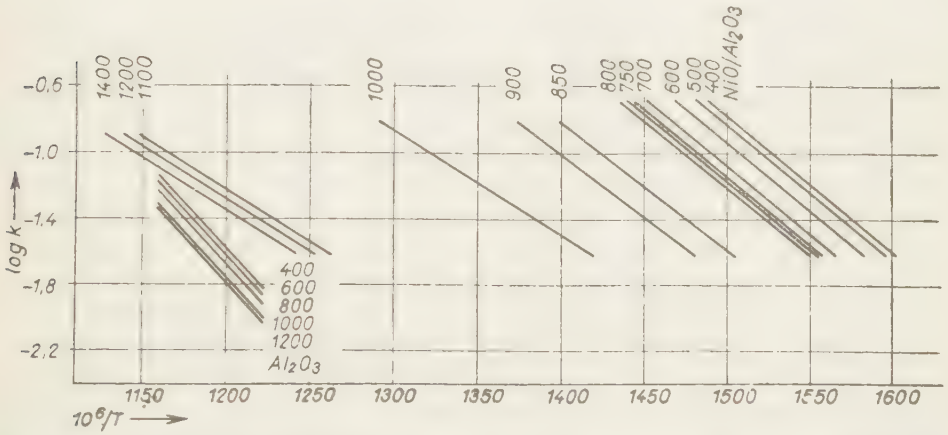


Abb. 4. N_2O-Zerfall: ARRHENIUS-Geraden des Zerfalls an NiO/Al_2O_3- und Al_2O_3-Präparaten

nach der Anschauung über die »aktiven Zwischenzustände«, die bei einer Festkörperreaktion durchlaufen werden, erwarten sollte.

Dies Ergebnis hat uns auch außerordentlich überrascht, denn wir waren fest überzeugt, bei unseren sehr sorgfältigen Messungen doch Anzeichen für das Auftreten aktiver Zwischenzustände aufzufinden. Jedoch ergaben weder die Untersuchungen über die Oberflächengröße mit der Adsorptionsmethode, noch die röntgenographischen Untersuchungen und erst recht nicht die katalytischen Messungen Andeutungen oder Hinweise für diese Zwischenstufen. Dies steht in Übereinstimmung mit den Ergebnissen der schon erwähnten Untersuchung von BUPP und SCOTT am Oxydpaar Zinkoxyd/Eisenoxyd. Wenn BUPP und SCOTT und wir nicht wesentliche Effekte übersehen haben, so möchten wir annehmen, daß die sogenannten aktiven Zwischenzustände jedenfalls für die katalytischen Eigenschaften der von ihnen und von uns untersuchten Beispiele keine Rolle spielen.

Selbstverständlich möchten wir mit der Verallgemeinerung dieser Ergebnisse zurückhaltend sein.

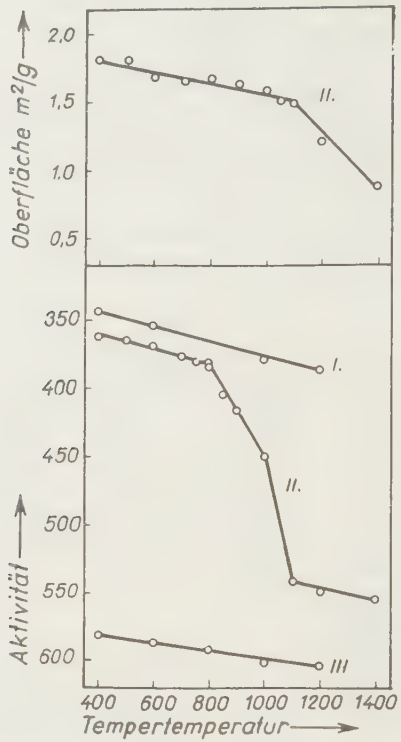


Abb. 5. Oberflächengrößen und katalytische Aktivität von NiO(I), NiO/Al_2O_3(II) und Al_2O_3(III)

VI.

Der Gang der katalytischen Aktivitäten der Oxydmischungen in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur (Abb. 5) ist noch in anderer Hinsicht von Interesse. Unsere Messungen haben nicht nur keine Anzeichen für eine katalytische Aktivierung ergeben, sie hatten im Gegenteil das überraschende Ergebnis, daß schon von Vorerhitzungstemperaturen von 800° C an aufwärts ein sehr deutlicher Abfall der katalytischen Aktivität eintritt, während die Spinellbildung nach allen Kriterien erst ab 1050° C VET einsetzt. Es entsteht nun die Frage, worauf diese Beeinflussung der katalytischen Aktivität des Nickeloxydes durch das Aluminiumoxyd zurückzuführen ist. Einige Vorversuche des Herrn Dr. PLAGEMANN haben uns einen Hinweis gegeben. Der gleiche Effekt tritt nämlich auch ein, wenn man nicht Mischungen von Aluminiumoxyd und Nickeloxyd im Verhältnis 1 : 1 einsetzt, sondern auch bei Mischungen von NiO mit nur 1% Al_2O_3 ; auch bei diesen Mischungen tritt der gleiche Abfall der katalytischen Aktivität von Vorerhitzungstempera-

turen von 800° C an aufwärts ein. Wäre dies durch eine Spinellbildung oder die Vorstufe dazu verursacht, so müßten ja noch 99% der katalytisch aktiven Komponente NiO im Überschuß vorhanden sein, und es könnte keine katalytische Abschwächung auftreten, wenn man nicht gerade etwa einen ungewöhnlichen und kaum zu erklärenden Abdeckungseffekt annehmen will.

Wir hatten deshalb die naheliegende Vermutung, daß diese Erscheinung im ursächlichen Zusammenhang mit der elektronischen Fehlordnung des Nickeloxydes steht, wobei nun zu prüfen war, ob und in welcher Weise die elektronische Fehlordnung des Nickeloxyds durch Aluminium beeinflußt wird.

Im Sinne dieses Problems soll zuerst der vermutliche Mechanismus des N_2O-Zerfalls diskutiert werden [7].

Am festen Katalysator verläuft der Zerfall in folgenden zwei Stufen:

(1) $N_2O_{(gas)} + \ominus_{(vom\ Kat.)} \rightarrow N_2 + O^-_{(ads)}$

(2a) $2\ O^-_{(ads)} \rightarrow O_2 + 2\ \ominus_{(zum\ Kat)}$

oder

(2b) $O^-_{(ads)} + N_2O \rightarrow N_2 + O_2 + \ominus_{(zum\ Kat.)}$

Geschwindigkeitsbestimmend: 2a oder 2b.

Ob als 2. Stufe der Vorgang 2a oder 2b verläuft, ist noch nicht genau bekannt und im übrigen unwesentlich. Wesentlich ist aber, daß die 2. Stufe geschwindigkeitsbestimmend ist; das haben zahlreiche Untersuchungen verschiedener Autoren ergeben und das folgt übrigens auch aus der Sauerstoffhemmung der Reaktion [7]. Der Katalysator beeinflußt also vorwiegend die 2. Stufe entweder günstig oder aber auch ungünstig.

Entscheidend für diese Stufe ist die Leichtigkeit des Elektronenüberganges zum Katalysator. In völliger Übereinstimmung damit haben zahlreiche Untersuchungen verschiedener Autoren ergeben, daß die Defektleiter die besten Katalysatoren für den N_2O-Zerfall sind, also p-Leiter, Festkörper mit sogenannten »Elektronenlöchern« [8].

Auch NiO ist ein solcher Defektleiter und ein sehr guter Katalysator für den N_2O-Zerfall.

Baut man in einen Defektleiter Ionen höherer Wertigkeit ein, so wird bekanntlich die Zahl der Defektstellen, der sogenannten »Elektronenlöcher« in einem solche Defektleiter sehr wesentlich verringert. In bezug auf den Defektleiter Nickeloxyd ist aus der Literatur bekannt, daß ein Einbau des dreiwertigen Indiums im beschriebenen Sinne wirkt [9], während unseres Wissens der Einfluß des dreiwertigen Aluminiums noch nicht untersucht ist.

Aus diesem Grunde ist diese Frage nun gemeinsam mit Herrn LATKA in einigen Versuchen geprüft worden.

VII.

Wir haben nun in Nickeloxyd sehr geringe Mengen Aluminium eingebaut, so wie es bei der Untersuchung der Veränderung der Eigenschaften von halbleitenden Oxyden durch Fremdoxyde üblich ist. Da es leider sehr schwierig ist, eine einigermaßen homogene Ausgangsmischung, etwa durch gemeinsame Fällung oder ähnliche Methoden herzustellen, da wir andererseits aber auch nicht von Gemengen der pulverisierten Oxyde ausgehen wollten und den Einbau nur durch Festkörperdiffusion zwischen Oxydkörnern, wenn auch sehr geringer Korngröße, vornehmen wollten, haben wir folgenden Weg beschritten:

Sehr fein zerriebenes, geglühtes Nickeloxyd wurde in Wasser suspendiert, dieser Suspension wurde die berechnete Menge einer Aluminiumlösung zugesetzt und dann wurde unter starkem Rühren das Aluminium mit Ammoniak als Hydroxyd gefällt. Bei dieser Methode scheidet sich das Aluminiumhydroxyd auf dem Nickeloxyd ab und umhüllt die Nickeloxydkörnchen. Nach Filtration und Trocknen wurden die Präparate fünf Stunden auf 1000° C erhitzt, dabei wandert dann das Aluminium in das Nickeloxyd ein.

Die Erhitzungstemperatur von 1000° C wurde gewählt, weil die früheren Untersuchungen ergeben hatten, daß die Temperatur oberhalb von 800° C liegen muß, andererseits wollten wir aber die Spinellbildungstemperaturen nicht unbedingt erreichen.

An gepreßten und graphitierten Pastillen dieser Präparate haben wir Untersuchungen der elektrischen Leitfähigkeit ausgeführt. Die Ergebnisse sind natürlich mit Vorbehalt zu betrachten, da ja Leitfähigkeitsmessungen an gepreßten Pulvern immer viele Fehlerquellen in sich bergen. Immerhin zeigt der Verlauf der Leitfähigkeit das erwartete Bild (Abb. 6). Gegenüber der Leitfähigkeit des reinen Nickeloxyds sinken die Werte der Präparate mit 1, 5 und $10^0/_{00}$ Aluminium beträchtlich ab; diese Abnahme liegt in der auch sonst üblichen Größenordnung. Wir möchten daraus schließen, daß tatsächlich die Konzentration der Defektstellen in Nickeloxyd durch Einbau von Aluminium in der erwarteten Weise verringert worden ist.

Die Messungen des N_2O-Zerfalles ergaben einen völlig analogen Abfall der katalytischen Aktivitäten, wie aus Abb. 7 hervorgeht. Die Abbildung zeigt den Logarithmus der Reaktionsgeschwindigkeitskonstante (ausgedrückt durch die reziproke Halbwertszeit), bezogen auf gleiche Gewichtsmengen der Katalysatoren.

Es ist natürlich zu prüfen, ob etwa die Änderungen der katalytischen Aktivität auf Veränderungen der Oberflächengröße zurückzuführen sind. Abb. 8 zeigt, daß dies nicht der Fall ist.

Die Oberflächengrößen des reinen Nickeloxyds und des Präparates mit $1^0/_{00}$ Aluminium sind praktisch gleich; die Oberflächengrößen steigen dann

sogar mit steigendem Zusatz von Aluminium an. Trotzdem fällt die katalytische Aktivität; die spezifische Aktivität, also die Aktivität, bezogen auf gleiche Oberflächengrößen, würde sogar noch viel stärker abfallen.

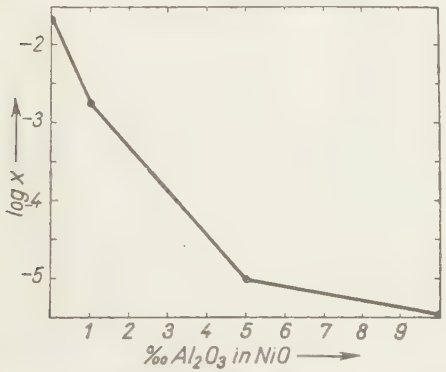


Abb. 6. Leitfähigkeit von NiO mit geringen Zuschlägen von Al_2O_3 bei 400° C im Vakuum

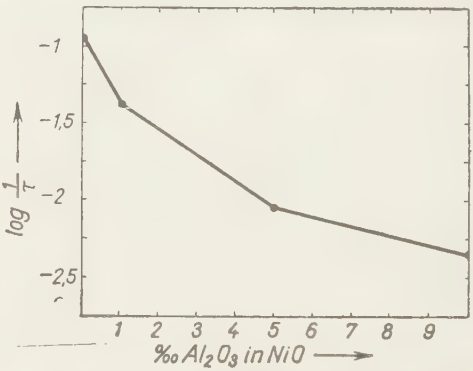


Abb. 7. N_2O-Zerfall an NiO mit geringen Zuschlägen von Al_2O_3; Aktivität bei 416° C

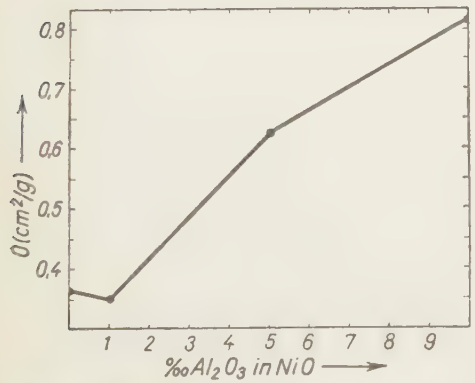


Abb. 8. NiO mit geringen Zuschlägen von Al_2O_3; absolute Oberflächengröße

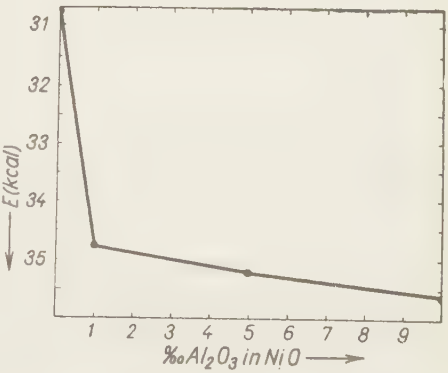


Abb. 9. N_2O-Zerfall an NiO mit geringen Zuschlägen von Al_2O_3; Aktivierungsenergie

Wir zweifeln deshalb nicht, daß diese Veränderungen der katalytischen Eigenschaften auf die Verringerung der Zahl der Defektstellen zurückzuführen sind.

Der katalytischen Abschwächung entspricht eine Erhöhung des Zahlenwertes der Aktivierungsenergie (Abb. 9). In der Abbildung sind in üblicher Weise die Aktivierungsenergien im umgekehrten Sinne auf der Ordinate aufgetragen, da ja kleinen Aktivierungsenergien höhere Qualität entspricht. Man sieht, daß die Aktivierungsenergie durch Einbau von 1‰ Aluminium um 4 kcal erhöht wird; die Verringerung der katalytischen Aktivität ist vorwiegend auf die Erhöhung der Aktivierungsenergie zurückzuführen, also

auf eine qualitative Veränderung des Festkörpers durch Einbau des Aluminiums.

Mit diesen in aller Kürze dargestellten Ergebnissen sind die wesentlichsten der vorhin skizzierten Fragen beantwortet.

VIII.

Der Ausgangspunkt unserer Untersuchungen war die Frage, ob die bei Festkörperreaktionen angeblich auftretenden sogenannten aktiven Zwischenzustände für die heterogene Katalyse eine besondere Rolle spielen. In dem von uns untersuchten Beispiel scheint dies nicht der Fall zu sein, es ist offenbar ferner auch nicht der Fall im System Zinkoxyd—Eisenoxyd, jedenfalls nach den neueren Untersuchungen von Bupp und Scott [5]. Mit einer Verallgemeinerung möchten wir vorsichtig sein. Auf alle Fälle werden wohl noch mehr exakte Untersuchungen auf diesem Gebiet ratsam und notwendig sein.

Es besteht aber nach zahlreichen Untersuchungen verschiedener Autoren und auch nach den Ergebnissen unserer eigenen Arbeiten kein Zweifel, daß die Fehlordnungszustände und gerade auch die Änderung der Fehlordnungszustände bei solchen oxydischen Mischkatalysatoren eine viel größere Rolle spielen, als früher angenommen worden ist.

Das Verhalten der Nickeloxyd—Aluminiumoxyd-Mischkatalysatoren, über das hier berichtet wurde, läßt sich jedenfalls zwanglos mit Hilfe der Anschauungen über die elektronische Fehlordnung solcher Oxyde und ihrer Rolle für die Katalyse erklären. Möglicherweise wird eine genauere Überprüfung anderer Systeme ergeben, daß auch hier frühere Anschauungen revidiert werden müssen und daß die Ergebnisse mit den jetzigen andersartigen Vorstellungen besser in Einklang zu bringen sind.

Um generell die eingangs gestellte Frage lösen zu können, warum, allgemein gesehen, die katalytischen Eigenschaften von Oxydgemischen häufig von der Additivität abweichen, wird es noch vieler experimenteller Arbeit bedürfen. Gewiß kann eine Theorie oder eine Arbeitshypothese, wie es die Anschauung über die Fehlordnung von Kristallen ist, hierbei ein guter Kompaß sein. Auch die Hypothese von den sogenannten aktiven Zwischenzuständen schien ein solcher Kompaß zu sein. Das vorliegende Beispiel zeigt, daß allein die Ergebnisse der Experimente entscheiden können. Von einer allgemein gültigen Theorie der Katalyse und der Mischkatalyse sind wir noch ziemlich weit entfernt, auch wenn wir in speziellen Fällen glauben, im Einzelnen einige Erscheinungen ganz gut erklären zu können. Diese erklärten Einzelfälle betreffen zudem meist sauber ausgewählte Modellreaktionen und nicht die oft viel komplizierteren Verhältnisse der technischen Katalyse. Für die Katalytiker in allen Ländern ist also noch ein ungeheuer großes Maß von experimenteller Arbeit zu bewältigen.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Festkörperreaktion von NiO und Al_2O_3 bei hohen Temperaturen entsteht der Spinell $NiAl_2O_4$. Mit Hilfe von röntgenographischen Untersuchungen, Bestimmung der Oberflächengröße und der Messung des katalytischen N_2O-Zerfalles wurde untersucht, ob bei schrittweiser Vorerhitzung der Mischungen von NiO und α-Al_2O_3 sogenannte aktive Zwischenstufen auftreten, insbesondere ob die katalytischen Eigenschaften sich in Abhängigkeit von der Vorerhitzungstemperatur der Oxydmischungen ändern.

Die Messungen der Oberflächengröße ergaben, daß die Gesamtoberfläche infolge Sinterung bis zu Vorerhitzungstemperaturen von 1050° C ganz gleichmäßig etwas abnimmt. Bei Vorerhitzung auf 1050° C und höher setzt die Spinell-Bildung merklich ein; die Oberflächengröße nimmt stärker, aber immer noch stetig ab. In keinem Gebiet der Vorerhitzungstemperaturen sind Anzeichen für Oberflächenvergrößerungen, Auflockerungen usw. aufzufinden.

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchungen entsprechen diesem Befund; ab 1050° C Vorerhitzungstemperatur treten die ersten Spinell-Linien auf, die Spinell-Bildung ist bei 1400° C vollständig. Anzeichen für aktive Zwischenstufen wurden auch röntgenographisch nicht gefunden.

Bei den katalytischen Messungen trat bei keiner der auf die verschiedensten Temperaturen vorerhitzten Oxydmischungen irgend eine Aktivierung auf, im Gegenteil sank die katalytische Aktivität schon nach Vorerhitzung der Katalysatoren auf 800° C. Diese Änderung der katalytischen Eigenschaften ist auf eine Veränderung der elektronischen Fehlordnung des Defektleiters NiO durch Einbau von Al_2O_3 zurückzuführen. In einer besonderen Versuchsserie, bei der in NiO nur wenige Promille Al_2O_3 absichtlich eingebaut worden waren, konnte dies sichergestellt werden. Messungen der elektrischen Leitfähigkeit an diesen Oxyden bestätigten, daß die Fehlordnung des NiO durch Al_2O_3 im angegebenen Sinne beeinflußt wird.

LITERATUR

1. Zusammenfassend dargestellt in: G. Rienäcker: Abh. Dtsch. Akad. Wiss. Kl. f. Chem., Geolog. u. Biolog. Nr. 3 (1956).
2. Z. B.: G. Rienäcker u. E. Buchholz: Z. anorg. allg. Chem. **290,** 320 (1957); dort auch weitere Literatur.
3. Z. B.: W. Jander: Z. anorg. allg. Chem. **241,** 225 (1939).
4. Z. B.: G. F. Hüttig und Mitarbeiter: Angew. Chem. **49,** 882 (1936); Z. anorg. allg. Chem. **237,** 209 (1938); Handbuch der Katalyse **6,** 447, Wien (1943).
5. L. P. Bupp u. A. B. Scott: J. Amer. chem. Soc. **73,** 4422 (1951).
6. F. C. Romeijn: Philips Res. Rep. **8,** 304 (1953).
7. K. Hauffe: Reaktionen in und an festen Stoffen (Berlin) 1955, S. 243; R. M. Dell, F. S. Stone u. P. F. Tiley: Trans. Faraday Soc. **49,** 201 (1953).
8. Z. B.: C. Wagner u. K. Hauffe, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **44,** 172 (1938); G. M. Schwab u. H. Schultes, Z. physik. Chem. Abt. B **9,** 265 (1930); **25,** 411 (1934); G. M. Schwab, R. Staeger u. H. H. v. Baumbach: Z. physik. Chem. Abt. B **21,** 26 (1933); G. M. Schmidt u. N. Keller: Naturwiss. **37,** 42 (1950); R. M. Dell, F. S. Stone u. P. F. Tiley: Trans. Faraday Soc. **49,** 201 (1953); K. Hauffe, R. Glang u. H. J. Engell: Z. physik. Chem. **201,** 223 (1952); G. M. Schwab u. J. Block: Z. Elektrochem. Ber. Bunsenges. physik. Chem. **58,** 756 (1954).
9. K. Hauffe, R. Glang u. H. J. Engell: Z. physik. Chem. **201,** 223 (1952).

CATALYTIC PROPERTIES OF COMBINATIONS OF NICKEL AND ALUMINIUM OXIDES

G. RIENÄCKER, H. H. PLAGEMANN and H. LATKA

(Institute of Chemistry No. 1 of the Humboldt University, Berlin)

Summary

By the reaction of nickel oxide and alumina in the solid state, a spinel of the composition $NiAl_2O_4$ forms at high temperature. The authors examined by X-ray investigations, by the determination of the surface area and by the measurement of the catalytic decompo-

sition of N_2O, whether so-called intermediate steps exist at the gradual pre-heating of mixtures of NiO and α-Al_2O_3, and mainly, whether the changes in the catalytic properties actually correlate with the temperature applied for preheating the oxide mixtures.

The results of measurements of surface areas proved that the total surface shows a quite steady decrease, due to shrinkage, up to the pre-heating temperature of 1050°. In the case of pre-heating to 1050° or to temperatures over that, formation of spinel takes place in a perceptible extent, the surface area begins to decrease quicker although still steadily. Surface increase or loosening could not be observed in any of the temperature domains of pre-heating, either.

These observations were confirmed by the data of X-ray investigations. The first spinel lines appeared at a pre-heating to 1050° whilst the formation of spinel was already complete at 1400°. X-ray investigations did not detect the presence of active intermediate steps, either.

In the course of catalytic measurements, neither of the mixtures of oxides pre-heated at various temperatures was activated. In contrast to that, catalytic activities decreased by pre-heating the catalysts to as low temperatures as 800°. This change in catalytic properties can be attributed to a modification of the defective electronic arrangement of the defective conductor NiO, due to the uptake of alumina. This presumption was proved by a particular series of experiments where purposefully some per mille of alumina was introduced into nickel oxide. Measurements of electric conductance of oxides of this nature showed that the defective arrangement of nickel oxide is affected by alumina is the expected sense.

КАТАЛИТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СМЕШАННЫХ ОКИСЛОВ НИКЕЛЯ И АЛЮМИНИЯ

Г. РИНЕККЕР, Х. Х. ПЛАГЕМАН и Х. ЛАТКА

(Химический институт № I. Университета им. Хумбольдта, г. Берлин)

Резюме

В результате реакции окиси никеля с окисью алюминия, происходящей в твердом состоянии, образуется шпинель состава $NiAl_2O_4$. С помощью ренгенографических исследований, определением величины поверхности и измерением каталитического разложения N_2O пытались установить, что при ступенчатом подогреве смеси NiO и α-Al_2O_3 возникают-ли т. н. активные промежуточные ступени, и главным образом, что изменение каталитических свойств зависит-ли от температуры подогрева смеси окислов.

Из результатов измерения величины поверхности выяснилось, что вследствие усадки общая поверхность обнаруживает равномерное уменьшение до температуры подогрева в 1050° С. При подогреве на 1050° С и выше происходит заметное образование шпинеля, уменьшение поверхности более сильное, но пока еще плавное. Ни в одном диапазоне температур подогрева нельзя было наблюдать увеличения поверхности, разрыхления, и т. п.

Данные ренгенографических исследований соответствуют этому наблюдению. При температуре подогрева в 1050° С обнаруживаются первые шпинельные линии, а при 1400° С образование шпинеля уже полное. Наличие активных промежуточных ступеней не удалось обнаружить даже с помощью ренгенографии.

В процессе каталитических измерений выяснилось, что из подогретых при самых различных температурах смесей окислов ни одна смесь не активировалась, даже наоборот, каталитическая активность снижалась уже при подогреве катализаторов до 800° С. Это изменение каталитических свойств обусловлено тем, что в результате включения окиси алюминия происходит изменение в дефектопроводящей электронической ошибочной конфигурации NiO. Правильность этого положения удалось доказать специальными исследованиями, в процессе которых в окись никеля включили умышленно только не сколько тысячных долей окиси алюминия. В результате проведенных на этих окислах измерений электрической проводимости выяснилось, что на ошибочный порядок NiO-окись алюминия влияет именно указанным образом.

Prof. Dr. Günther Rienäcker
Dr. H. H. Plagemann
H. Latka

Hessische Str. 1—2, Berlin N 4.

DIE PRÄPARATIVE BEDEUTUNG DER REAKTION ZWISCHEN DIAZOKETONEN UND SULFENYLCHLORIDEN

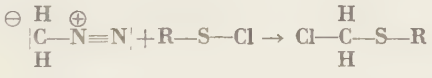
F. WEYGAND und H. J. BESTMANN

(Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität Berlin)

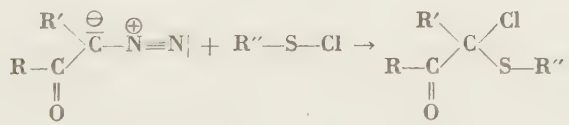
Eingegangen am 26. Juni 1958*

Seit ihrer Entdeckung haben die aliphatischen Diazoverbindungen stets beträchtliches Interesse gefunden, da sie infolge ihrer großen Reaktionsfähigkeit die mannigfaltigsten Umsetzungen eingehen können. HUISGEN hat vor kurzem in einem umfassenden Bericht die theoretische und praktische Bedeutung dieser Verbindungsklasse behandelt [1]. Eine etwas ältere Zusammenfassung stammt von EISTERT [1].

Auf den Grundkörper der aliphatischen Diazoverbindungen, das Diazomethan, hat SCHÖNBERG [2] 1929 Phenylschwefelchlorid einwirken lassen, eine Reaktion, die viel später auch BRINTZINGER mit dem von ihm erstmals hergestellten Äthylschwefelchlorid [3] durchführte. Dabei entstanden unter Eliminierung des Stickstoffes die entsprechenden Halbmercaptalchloride des Formaldehyds.



Während die α-Halogenthioäther als solche nur theoretisches Interesse besitzen, erwarten wir von den Reaktionsprodukten der Sulfenylchloride mit Diazoketonen, Diazoessigester usw. eine wesentliche Bereicherung der präparativen organischen Chemie:

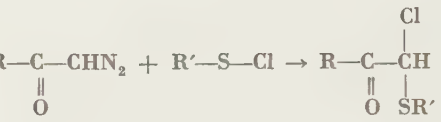


Die Umsetzung dieser aliphatischen Diazoverbindungen mit Äthyl- bzw. Phenylschwefelchlorid vollzieht sich bei den reaktionsfähigsten Verbindungen

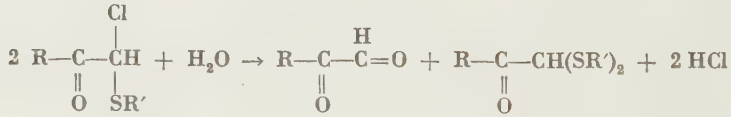
* Vorgetragen von F. WEYGAND auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 16. Mai 1958.

bei −60° glatt; verschiedene Diazoketone und Diazomalonester setzen sich bei Zimmertemperatur um, und Acetyldiazoessigester und Benzoyldiazoessigester reagieren erst bei mehr oder weniger starkem Erwärmen [4]. Man wird bei dieser verschiedenen Reaktionsfähigkeit an die schon 1916 von STAUDINGER aufgestellte Basizitätsskala der aliphatischen Diazoverbindungen erinnert [5], aus der hervorgeht, daß mit zunehmender Mesomeriefähigkeit des Moleküls seine Stabilität gegenüber Säuren wächst. Überraschenderweise stellten wir fest, daß der bei STAUDINGER an letzter Stelle stehende, gegen Protonenangriffe sehr indifferente Diazomalonester mit Phenylschwefelchlorid schon bei Zimmertemperatur sofort reagiert [4a].

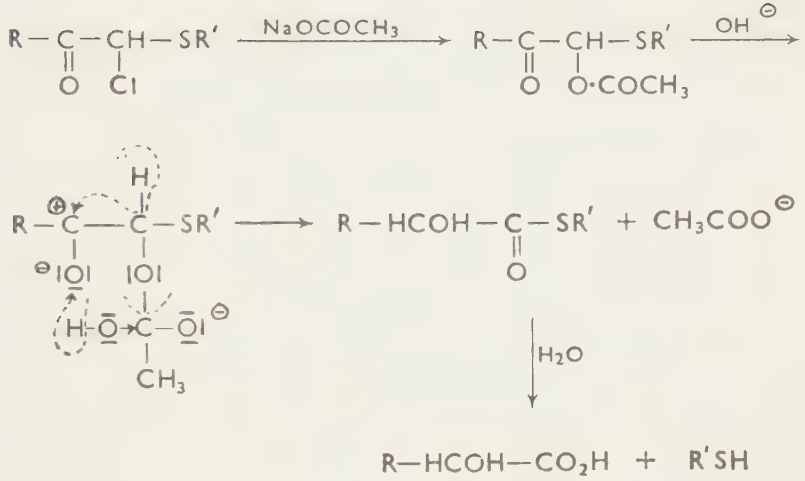
Unser besonderes Interesse galt den Umsetzungsprodukten von den aus Carbonsäuren leicht zugänglichen [6] Diazoketonen mit Sulfenylchloriden:



Die dabei entstehenden bisher unbekannten α-Chlor-α-äthyl (bzw. phenyl)-mercaptoketone [7] sind als bifunktionelle Verbindungen aufzufassen. Einmal sind sie α-Halogenketone und zum anderen die Halbmercaptalchloride der α-Ketoaldehyde. Unsere Untersuchungen dieser neuen Verbindungen erstreckten sich zunächst auf ihre Eigenschaft als α-Ketoaldehydderivate. Die saure oder neutrale Hydrolyse erfolgt nach dem für α-Halogenthioäther bekanntem Schema [2, 7, 8]



In alkalischem Medium läuft neben dieser Reaktion noch eine intramolekulare Disproportionierung ab. Es resultieren in 50—60%iger Ausbeute α-Hydroxysäuren, die in Ausbeuten bis zu 100% entstehen, wenn man das Chloratom in den Chlorhalbmercaptalen zunächst durch den Acetoxyrest ersetzt [9]. Nimmt man die Reaktion bei pH 7—8 in Gegenwart von Ammoniumionen vor, so resultieren in 10—20%iger Ausbeute α-Aminosäuren [9]. Offenbar stellt die Bildung des Ketimins den die Ausbeute limitierenden Schritt dar. Bei höheren pH-Werten tritt die gleichzeitige Bildung der α-Hydroxysäuren fast ganz in den Vordergrund.



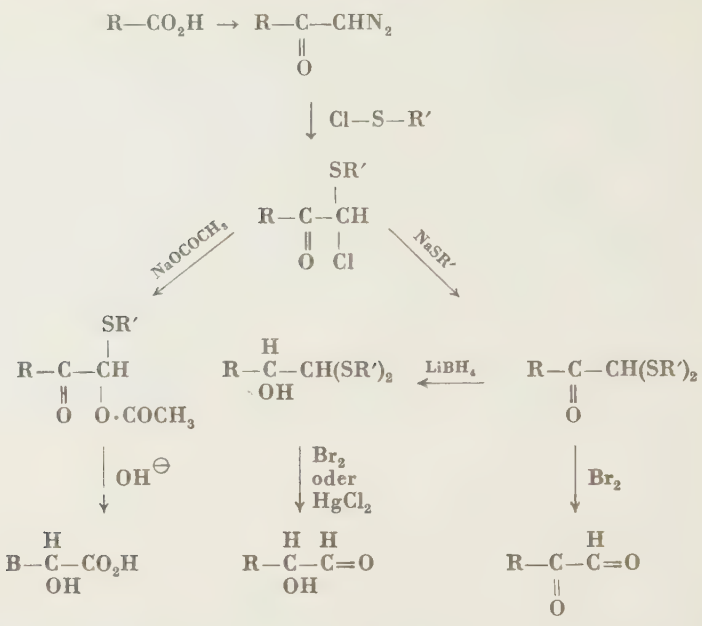
$$R-HCOH-CO_2H + R'SH$$

Das Halogenatom in den α-Chlor-α-äthylmercaptoketonen läßt sich durch Umsetzung mit Natriummercaptid leicht durch den Äthylmercaptorest ersetzen, wobei in sehr guten Ausbeuten die α-Ketoaldehyd-diäthylmercaptale entstehen [7, 10].

$$R-CO-CH(SC_2H_5)-Cl + NaSC_2H_5 \rightarrow R-CO-CH(SC_2H_5)_2$$

Versuche, daraus die freien α-Ketoaldehyde auf klassische Weise mit Quecksilbersalzen abzuspalten, schlugen fehl. In der Umsetzung mit Brom fanden wir aber eine Methode, die es gestattet, aus den Diäthylmercaptalen die freien α-Ketoaldehyde in guten Ausbeuten zu gewinnen [10]. Es sei nebenbei erwähnt, daß sich auf diese Weise auch die acylierten Zuckermercaptale in guten Ausbeuten schnell in die entsprechenden al-Zucker überführen lassen [11].

Die α-Ketoaldehyddiäthylmercaptale können auch zur Darstellung vor α-Hydroxyaldehyden verwandt werden. Während durch $LiAlH_4$ gleichzeitig auch die Äthylmercaptogruppen angegriffen werden, läßt sich durch $LiBH_4$ in wäßrigen Medien die C=O-Gruppe selektiv reduzieren. Es entstehen die Mercaptale der α-Hydroxyaldehyde, die sich durch Quecksilbersalze oder Brom zerlegen lassen. So konnten wir z. B. Mandelaldehyd und andere α-Hydroxyaldehyde erhalten, die zunächst als Monomere anfallen, sich dann aber sehr schnell in kristallisierte Polymere umwandeln [12]. In dem folgenden Schema sind die oben besprochenen Reaktionen nochmals zusammengefaßt:



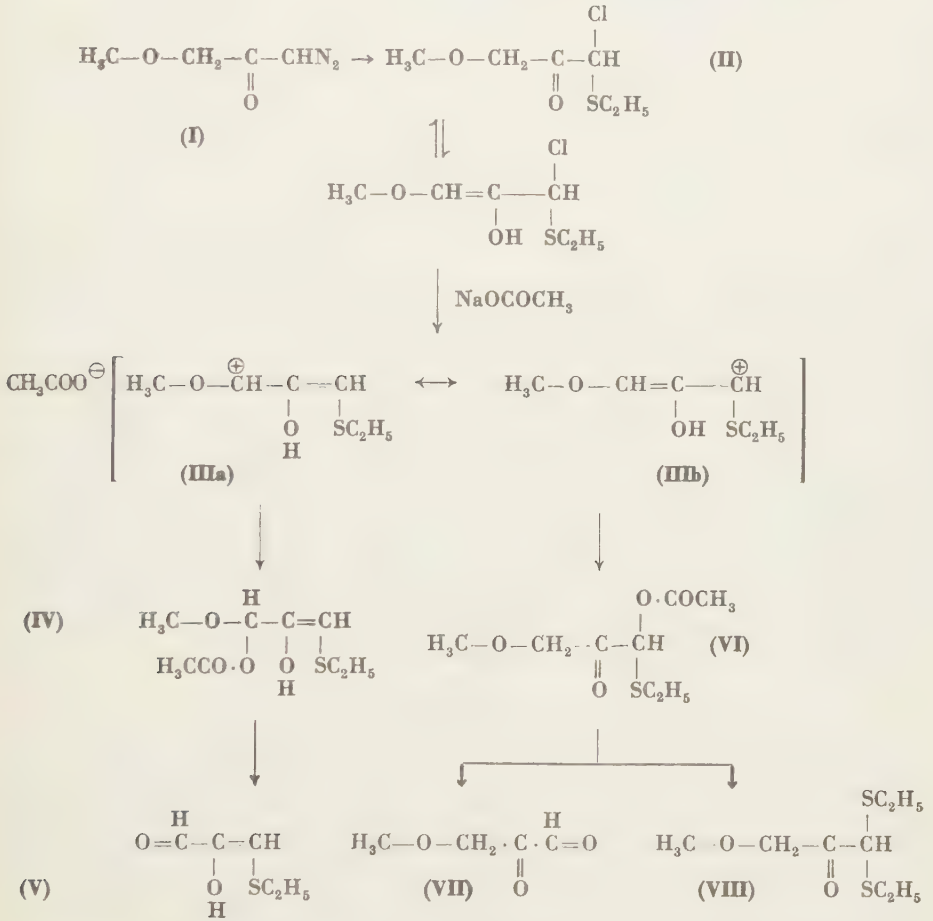
Durch die Umsetzung von Diazoketonen mit Sulfenylchloriden eröffnen sich also neue präparative Methoden zur Darstellung homologer α-Hydroxysäuren, α-Hydroaldehyde und a-Ketoaldehyde aus Carbonsäuren. Die Übertragung dieser Reaktionsfolgen auf die Zuckerchemie führte zur erstmaligen Darstellung von Mercaptalen der Osonreihe [13] und zu einer neuen Möglichkeit zum Aufbau von Aldosen aus Aldonsäuren [12].

Es sei an dieser Stelle eingeschoben, daß uns die Beschäftigung mit der Bromspaltung der Mercaptale dazu führte, auch die Einwirkung von Brom auf acetylierte Äthylthioglucoside zu untersuchen. Läßt man auf 2,3,4,6-Tetraacetyl-β-äthylthioglucosid in Äther 1 Mol Brom einwirken, so entsteht neben Äthylsulfenylbromid unter Walden'scher Umkehr in sehr guten Ausbeuten die α-Acetobromglucose. Analog gelang es uns, ausgehend von 2,3,4,6-Tetraacetyl-α-äthylglucosid, erstmalig die β-Acetobromglucose in kristallisierter Form darzustellen [14].

Ein bemerkenswertes Ergebnis erhielten wir bei der Umsetzung der aus Methoxyessigsäure über das Diazoketon mit Sulfenylchloriden entstehenden Produkte [15].

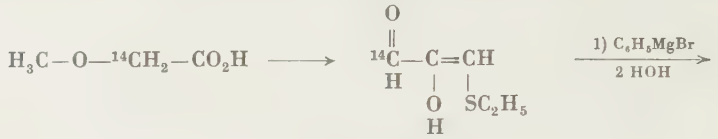
Setzt man das aus 3-Methoxy-1-diazoaceton und Äthylschwefelchlorid entstehende Chlorhalbmercaptal (II) mit Na-Acetat um, so erhält man kein einheitliches Reaktionsprodukt, wie der weite Siedebereich zeigt. Erwärmt man das Rohprodukt in verd. Essigsäure auf 60°, so läßt sich neben Methoxymethylglyoxal (VII) und seinem Diäthylmercaptal (VIII) noch ein kristallisiertes Produkt $C_5H_6O_2S$ (F. 66°) in 9%iger Ausbeute (bezogen auf das Diazo-

keton) isolieren. Wir konnten zeigen, daß es sich dabei um den Triosereduktion-3-thioäthyläther (V) handelt. Unsere Vorstellung über die Bildung dieser Verbindung zeigt das folgende Schema:

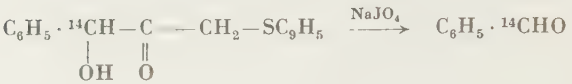


Man kann sich vorstellen, daß das bei der Abspaltung des Chloranions entstehende Kation in seiner Enolform einer Allylumlagerung unterliegt und daher den Acetoxyrest sowohl in 1- wie in 3-Stellung anlagern kann (**IV** und **VI**). Aus **VI** geht in bekannter Weise (s. oben) Methoxy-methylglyoxal (**VII**) und dessen Diäthylmercaptal (**VIII**) hervor. Aus dem durch Reaktion in 3-Stellung gebildeten acetylierten Halbacetal entsteht durch saure Hydrolyse der Reduktion-thioäthyläther (**V**). Er reagiert mit aromatischen Aminen momentan unter Abspaltung von Äthylmercaptan zu den gleichen Verbindungen, die aus Triose-Redukton erhalten werden. Unsere Anschauungen über den Mechanismus der Bildung des Reduktonderivates werden durch Versuche mit Methoxyessig-

säure- [2— C^{14}] gestützt. Das die Methoxygruppe tragende C-Atom liefert die Aldehydgruppe des Reduktonthioäthers:



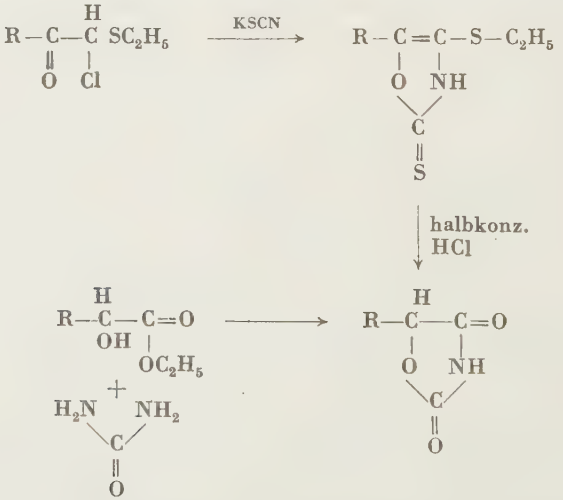
15345 Imp./Min./mMol



14457 Imp./Min./mMol als 2-4-Dinitrophenylhydrazon

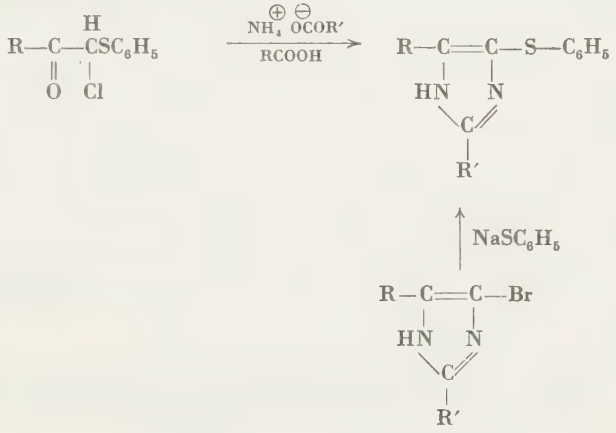
Eingangs wurde erwähnt, daß die α-Chlor α-äthylmercaptoketone bifunktionell sind. Die bisher behandelten Reaktionen ergeben sich aus ihrer Funktion als α-Ketoaldehydderivate. Ihre Eigenschaften als α-Halogenketone wurden bisher an zwei Reaktionen untersucht; sie scheinen nicht minder interessant zu sein.

So stellten wir überraschenderweise fest, daß bei der Umsetzung unserer Verbindungen mit Kaliumrhodanid in Aceton nicht, wie nach den Arbeiten von HANTZSCH zu erwarten war, 4-Alkyl-5-äthylmercapto-thiazoline (2) [16], sondern 5-Alkyl-4-äthylmercaptooxazolthione (2) entstehen [17]. Diese geben beim Kochen mit halb konzentrierter HCl die aus α-Oxysäureestern und Harnstoff leicht zugänglichen 5-Alkyloxazolidindione (2,4) [18], womit ihre Struktur bewiesen ist.



Weiter fanden wir, daß die Umsetzung der α-Chlor-α-phenylmercaptoketone mit Ammonsalzen von Carbonsäuren in den betreffenden Säuren

nicht die erwarteten Oxazole [19], sondern Imidazole liefert, deren Struktur durch Umsetzung der entsprechenden Bromimidazole mit Na-Thiophenolat bewiesen wurde [20]:



Die Aufklärung des Reaktionsmechanismus der beiden zuletzt besprochenen Umsetzungen ist das Ziel weiterer Arbeiten.

Mit den hier besprochenen Resultaten dürften die Möglichkeiten der präparativen Anwendung der Umsetzungsprodukte von Diazoketonen mit Sulfenylchloriden noch nicht erschöpft sein. So lassen sich sicherlich noch viele weitere heterocyclische Verbindungen darstellen [21]. Damit und mit weiteren Reaktionen sind wir beschäftigt.

ZUSAMMENFASSUNG

Diazoketone und verwandte Verbindungen werden mit Alkyl- und Arylsulfenylchloriden zur Reaktion gebracht. Die aus Diazoketonen resultierenden α-Halogen-α-alkyl (bzw. aryl) mercaptoketone können zu den mannigfachsten Umsetzungen verwandt werden, so zur Darstellung von homologen α-Hydroxysäure, α-Ketoaldehyden und α-Hydroxyaldehyden. In der Zuckerreihe ergibt sich so ein neuer Weg zum Aufbau von Aldosen. — Auch heterocyclische Verbindungen lassen sich aus den α-Halogen-α-alkyl (bzw. aryl) mercaptoketonen leicht aufbauen, wobei die Reaktionen einen z. T. nicht erwarteten Verlauf nahmen. Es wurden z. B. Oxazolthione und Imidazole erhalten, die Alkylmercapto- oder Arylmercapto-Gruppen tragen.

LITERATUR

1. R. Huisgen: Angew. Chem. **67,** 439 (1955); B. Eistert: in Neueren Methoden der präparativ-organischen Chemie (Verlag Chemie, Berlin) 1943. S. 359 ff.
2. A. Schönberg, O. Schütz, J. Peter: Ber. **62,** 1663 (1929); A. Schönberg, Th. Stolpp: Ber. **63,** 3102 (1930).
3. H. Brintzinger, H. Ellwangen: Chem. Ber. **87,** 300 (1954).
4*a* F. Weygand, H. J. Bestmann, H. Fritsche: unveröffentlicht.
4*b* F. Weygand, H. J. Bestmann: Chem. Ber. **89,** 1912 (1956).
5. H. Staudinger, A. Gaule: Ber. **49,** 1837 (1916).
6. F. Arndt, B. Eistert, W. Partale: Ber. **60,** 1369 (1927); F. Arndt, J. Amende: Ber. **61,** 1122 (1927).
7. F. Weygand, H. J. Bestmann: Z. f. Naturforschg. **10***b*, 296 (1955).

8. H. Böhme, H. Fischer, R. Frank: Lieb. Ann. chem. **563**, 54 (1949).
9. F. Weygand, H. J. Bestmann: Chem. Ber. **88**, 1988 (1955).
10. F. Weygand, H. J. Bestmann: Chem. Ber. **90**, 1230 (1957).
11. F. Weygand, H. J. Bestmann, H. Ziemann: Chem. Ber. **91**, 1040 (1958).
12. F. Weygand, H. J. Bestmann, H. Ziemann, E. Klieger: Chem. Ber. **91**, 1043 (1958).
13. F. Weygand, E. Klieger, H. J. Bestmann: Chem. Ber. **90**, 645 (1957).
14. F. Weygand, H. Ziemann, H. J. Bestmann: unveröffentlicht.
15. F. Weygand, H. Tarnow, H. J. Bestmann: Angew. Chem. **70**, 269 (1958).
16. A. Hantzsch, J. H. Weber: Ber. **20**, 3118 (1887);
A. Hantzsch, L. Aripides: Lieb. Ann. chem. **249**, 18 (1888);
A. Hantzsch: Ber. **60**, 2537 (1927);
A. Hantzsch: Ber. **61**, 1776 (1928).
17. F. Weygand, H. J. Bestmann, F. Steden: unveröffentlicht.
18. Vergl. Zusammenfassung J. W. Clark-Lewis: Chem. Rev. **58**, 71 (1958).
19. G. Theilig: Chem. Ber. **88**, 1351 (1955).
20. H. J. Bestmann, E. Singer: unveröffentlicht.
21. Vergl. die Verwendung der α-Chlor-α-äthylmercaptoketone zur Synthese von Pteridinderivaten, F. Weygand, H. J. Bestmann: Chem. Ber. **88**, 1351 (1955).

THE PREPARATIVE SIGNIFICANCE OF THE REACTION BETWEEN DIAZOKETONES AND SULPHENYL CHLORIDES

F. WEYGAND and H. J. BESTMANN

(Institute for Organic Chemistry, Technical University, Berlin)

Summary

Diazoketones and related substances were reacted with alkyl and aryl sulphenyl chlorides. The α-halogen-α-alkyl (and aryl, respectively) mercaptoketones formed from diazoketones can be applied in a great number of conversions, as for the preparation of homologue α-hydroxyacids, α-ketoaldehydes and α-hydroxy aldehydes. In this way, a new route is presented in the sugar series for preparing aldoses. Also heterocyclic compounds can be readily prepared from α-halogen-α-alkyl- (and aryl-, respectively) mercaptoketones, when the reactions progressed in certain unexpected directions. *E.g.* oxazole thiones and imidazoles were obtained which carried alkyl mercapto or aryl mercapto groups.

ЗНАЧЕНИЕ РЕАКЦИИ ДИАЗОКЕТОНОВ С ХЛОРИДАМИ СУЛЬФЕНИЛОВОЙ КИСЛОТЫ В ПРЕПАРАТИВНОЙ ХИМИИ

Ф. ВЕЙГАНД и Х. Й. БЭСТМАН

(Институт органической химии Технического Университета, г. Берлин)

Резюме

Проведена реакция диазокетонов и родственных соединений с алкильными и ариловыми хлоридами сульфениловой кислоты. Образующиеся из диазокетонов α-галоген-α-алкильные (или ариловые) меркаптокетоны могут применяться в многообразных превращениях, например при получении гомологических α-гидроксикислот, α-кетоальдегидов и α-гидроксиальдегидов. В области сахаров намечается таким образом новый путь для построения альдоз. При прохождении реакций в неожиданном направлении из α-галоген-α-алкильных (или ариловых) меркаптокетонов легко образовались и гетероциклические соединения, например получены оксазолтионы и имидазолы, содержащие алкилмеркапто- или арилмеркапто-группировки.

Prof. Dr. Friedrich Weygand
Hans Jürgen Bestmann
Technische Universität, Berlin—Charlottenburg 2, Straße des 17. Juni Nr. 115.

ANALYTISCHE SEKTION
ANALYTIC SECTION
SECTION ANALYTIQUE
АНАЛИТИЧЕСКАЯ СЕКЦИЯ

POLAROGRAPHISCHE METHODEN IN DER KLINISCHEN CHEMIE

M. Březina

(Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag)

Eingegangen am 9. Juni 1958*

Die polarographische Methode ist wegen ihrer Empfindlichkeit, ihrer Genauigkeit und ihres Substanzverbrauchs für die Analyse von biologischen Materialien sehr vorteilhaft. Im Blut, Harn und Gewebe sind fast alle Elemente bestimmbar. Bei der Sauerstoffbestimmung im Blut kann entweder der physikalisch gelöste oder der chemisch an Oxyhämoglobin gebundene Sauerstoff nach seiner Befreiung durch Cyanoferrat(III) ermittelt werden. Die Polarographie leistet besonders bei der Analyse der Atmosphäre von Arbeitsräumen wertvolle Dienste. Außer Metallstaub wurden Benzol, Nitroverbindungen und zahlreiche Gase, wie z. B. Kohlenmonoxyd oder Schwefeldioxyd bestimmt. Die polarographischen Daueranalysatoren ermöglichen nicht nur eine ständige Registration der schädlichen Bestandteile in der Atmosphäre, sondern zeigen vor allem das Überschreiten einer bestimmten Konzentration dieser Stoffe an. Von den Alkaloiden sind die Verbindungen mit Chinolin-, Isochinolin- und Pyridinkern, weiter mit Phenolring nach ihrer Nitrosierung und selbstverständlich die Alkaloide mit reduzierbarer Gruppe in der Seitenkette gut bestimmbar. Von den Vitaminen wurden Provitamin A und weiter die Vitamine B_1, B_2, B_{12}, C, E und K bestimmt. Von den Sexualhormonen sind die Ketosteroide mit zur Ketogruppe konjugierter Doppelbindung direkt bestimmbar, die 17-Ketosteroide müssen zuerst in die Hydrazone überführt werden. Eiweißkörper mit Sulfhydrylgruppe geben in gepufferten ammoniakalischen Kobaltlösungen eine typische Doppelstufe, die der katalysierten Wasserstoffionenreduktion entspricht. Die Analyse der Sulfosalicylsäure filtrate vorher denaturierter Seren — die sog. Brdička-Filtratreaktion — ist eine wertvolle diagnostische Hilfe vor allem bei Krebs und Lebererkrankungen. Einige Enzyme vermögen direkt bestimmt zu werden, andere sind aus der polarographischen Aktivität der entsprechenden Substrate ermittelbar.

Nach einem kurzen Überblick über die Möglichkeiten der polarographischen Methode in der klinischen Chemie (näheres siehe im Zitat [1]) möchte ich

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 14. Mai 1958.

einige Probleme eingehender beschreiben, die in unserem Institut studiert werden.

Die Methode der Sauerstoffbestimmung im Blut [2, 3] ist von uns [4] folgendermaßen modifiziert worden:

Das anaerob entnommene Blut wird unter Paraffinöl, am besten in einem kleinen engen Fläschchen im Eisschrank aufbewahrt (z. B. in einem Penicillinfläschchen). Vor der Analyse bereiten wir stets frisch die Grundlösung von 0,004 M Kalium-cyanoferrat(III), 0,05 M Kaliumchlorid, 0,05 M Borax, 0,1% Saponin, 0,1% Gelatine und wenn wir neben der Blutsättigung

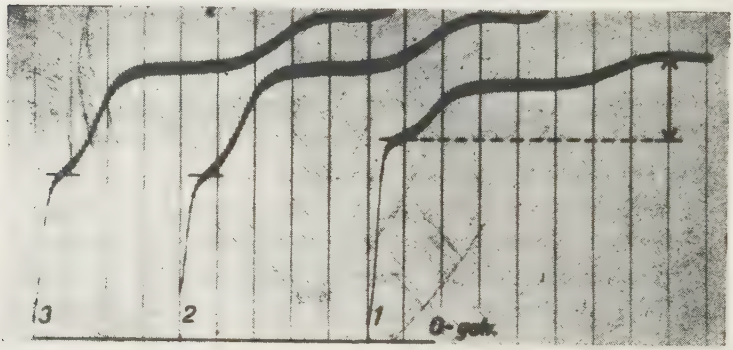


Abb. 1. Bestimmung des chemisch gebundenen Sauerstoffes im Blut nach Freisetzen mit Hexacyanoferrat(III). Beschreibung der Methode im Text.

(1) Grundlösung 0,004M Hexacyanoferrat(III), 0,05M-$Na_2B_4O_7$, 0,05M—KCl, 0,1% Saponin, 0,1% Gelatine; (2) mit arteriellem Blut (20,5 Vol% Sauerstoff); (3) mit luftgesättigtem Blut (21,3 Vol% Sauerstoff). Kurven von 0,0 V angefangen (gegen AgCl—El.), 200 mV/Absz., Empf. 1 : 100

auch den Sauerstoffgehalt im Blut bestimmen wollen, so wird sie vorher gründlich mit Luftsauerstoff gesättigt. Es genügt, die Grundlösung in einem frisch gelüfteten Raum stehen zu lassen. Cyanoferrat(III), Kaliumchlorid und Borax können aus Vorratslösungen verdünnt werden, die Saponin- und Gelatinlösungen müssen jedoch täglich frisch hergestellt werden. 8 ml der Grundlösung werden in das polarographische Gefäß nach Novák pipettiert. Die Lösung wird nicht eingesogen, sondern frei einströmen gelassen, indem man die Pipette in ein enges hohes Reagenzglas taucht. In die Lösung, deren Temperatur gemessen wird, wird die Quecksilbertropfelektrode eingesetzt, um die eine Silberchlorid-Bezugselektrode gewickelt ist. Auf die Lösung wird eine etwa 1 cm hohe Schicht Paraffinöl eingetragen. Nun polarographiert man die leere Grundlösung bei einer so gewählten Galvanometerempfindlichkeit, daß die Summe aus den Höhen beider Sauerstoffstufen etwa 4 cm beträgt. Hierauf

werden in die Lösung unter der Paraffinöl-Schicht 0,2 ml Blut aus einer Pipette zugegeben, in die das Blut nicht eingesogen, sondern durch Luftüberdruck aus der Blut-Vorratsflasche gehoben wird. Die Flasche ist mit einem Gummistopfen verschlossen, durch den die Pipette und die Nadel einer Injektionsspritze hindurchgehen, mittels welcher ober der Paraffinöl-Schicht in der Flasche die nötige Luft gedrückt wird. Nach der Blutzugabe wird die Grundlösung vorsichtig mit einem gebogenen Glasstab durchmischt und nach 5 bis 7 Minuten wird von neuem polarographiert, nachdem die Hämolyse stattgefunden hat und das rote Oxyhämoglobin in das braune Methämoglobin überging. Sodann analysieren wir in der gleichen Weise in einer neuen Grundlösung auch 0,2 ml Blut, das vorher durch Schütteln an der Luft mit Sauerstoff gesättigt worden war (Abb. 1). Aus den erhaltenen Summen der Höhen beider Sauerstoffstufen in der Grundlösung h_1, in der Lösung mit dem Blut vor der Sättigung h_2 und nach der Sättigung h_3 berechnen wir die Sättigung des Blutes aus der einfachen Formel

$$\text{Sätt. } \% = \frac{h_2 - h_1}{h_3 - h_1} \cdot 100$$

Man mißt die Summe beider Sauerstoffstufen, weil die erste Stufe in katalasehaltigen Lösungen — in unserem Fall Katalase aus dem Blut — wesentlich höher ist, als die zweite Stufe. Die Katalase zerlegt das an der Elektrode entstandene Wasserstoffperoxyd in Sauerstoff und Wasser und verursacht dadurch einen Anstieg der ersten Sauerstoffreduktionsstufe auf Kosten der zweiten Stufe, in der das Wasserstoffperoxyd zu Wasser reduziert wird.

Auf Abb. 1 sehen wir der Anschaulichkeit halber die Galvanometernullinie und die gesamte Reduktionsstufe des Cyanoferrat(III) und hierauf die in Gegenwart des Blutes ungleich hohen Sauerstoffstufen. Für Serienanalysen können wir die Empfindlichkeit des Galvanometers vergrößern und nur so viel der Cyanoferrat(III)-Stufe registrieren, daß die Sauerstoffstufen gut ablesbar sind. Nach der Blutzugabe wachsen die Stufen des Sauerstoffes, und die Cyanoferrat(III)-Stufe sinkt. Leider kann aus dem Abfall der Höhe der Cyanoferrat(III)-Stufe die Konzentration des Hämoglobins im Blut nicht bestimmt werden, weil das Cyanoferrat(III) teilweise auch die Sulfhydrylgruppen der Bluteiweißstoffe oxydiert. Diese Oxydation verläuft langsam, so daß mit der Zeit ein beständiger Abfall der Höhe der Cyanoferrat(III)-Stufe werden kann.

Für die Berechnung der Volumprozente Sauerstoff im Blut haben wir den Sauerstoffgehalt (v) im Grundelektrolyten bei verschiedenen Temperaturen aus Tabellen ermittelt und experimentell nachgeprüft; die Grundlösung diente gleichzeitig als Standard. Der Sauerstoffgehalt im Blut wird nach folgender Formel berechnet:

$$\text{Vol } \% \, O_2 = \frac{(h_2 - h_1)\, z \cdot b \cdot v}{h_1 \cdot 760},$$

worin z die Verdünnung des Blutes, b der Barometerdruck in mm Hg und v die in Volumprozenten ausgedrückte Sauerstoffmenge in der Grundlösung sind.

Tabelle I

T°C	16°	17°	18°	19°	20°	21°	22°	23°	24°	25°
v in Vol%	0,67	0,653	0,64	0,627	0,615	0,603	0,592	0,58	0,57	0,56

Bei der Analyse muß auf die Reinheit der Chemikalien, besonders des Saponins, geachtet werden, denn sie dürfen keine reduzierenden Stoffe — wie z. B. Sulfit — enthalten. Falls erforderlich, genügen für die Analyse sogar 0,05 oder 0,1 ml Blut, man wählt sodann nur ein geringeres Volumen der Grundlösung oder eine kleinere Cyanoferrat(III)-Konzentration. Das Volumen der Grundlösung wird womöglich groß gehalten, damit der Druck des in Freiheit gesetzten Sauerstoffes auf die Paraffinölschicht so klein als möglich sei und Sauerstoffverluste vermieden werden. Auf der anderen Seite sind wir natürlich bestrebt, möglichst große und somit gut meßbare Sauerstoffstufen zu erhalten. Auch die Konzentration des Cyanoferrat(III) wird so gering als möglich gehalten, denn seine bei positiveren Potentialen gelegene Stufe macht die Ablesung der Sauerstoffstufe ungenauer — selbstverständlich muß seine Konzentration ausreichend sein, um den Sauerstoff quantitativ aus dem Oxyhämoglobin in Freiheit zu setzen. Ich habe versucht, das Cyanoferrat(III) durch ein anderes Oxydationsmittel, z. B. durch Chlorat oder Hydroxylamin zu ersetzen, dessen Stufe überhaupt nicht stören würde. Vorläufig ist es jedoch nicht gelungen, ein geeigneteres Reagens als Cyanoferrat(III) zu finden.

Die Fehlergrenze der beschriebenen Methode beträgt etwa 3%, die für eine Serienanalyse erforderliche Zeit 20 bis 25 Minuten. Die Reproduzierbarkeit der Methode ist sehr gut.

Ketosteroide, die eine mit der Carbonylgruppe konjugierte Doppelbindung besitzen, wie z. B. Testosteron, Progesteron, Desoxycortisteron, können direkt polarographisch bestimmt werden [5]. Die Hauptstufe, die bei bestimmten Bedingungen von einer Adsorptionsvorstufe und von einer bei negativeren Potentialen liegenden katalytischen Stufe begleitet ist, teilt sich im mittleren pH-Bereich in zwei Teile (Abb. 2, 3). Der positivere Teil der Hauptstufe, der wahrscheinlich der Reduktion der protonisierten Form des Ketosteroids entspricht, sinkt mit wachsendem pH-Wert in Form einer Dissoziationskurve. Auf dessen Kosten wächst der negativere Teil der Hauptstufe, die der nichtprotonisierten Form des Ketosteroids angehört. Die Summe der Höhen beider Teile bleibt konstant. Diese Erscheinung kann für die Bestimmung einiger Ketosteroide in Gemischen ausgenützt werden — z. B. von Desoxycorticosteron neben Methyltestosteron. Bei pH 9,5 wird Desoxycorticosteron in zwei Stufen reduziert, Methyltestosteron aber nur mehr in einer, und

zwar negativer gelegenen Stufe (Abb. 4). Für die Bestimmung der einzelnen direkt reduzierbaren Ketosteroide oder ihrer Summe eignet sich am besten ein Puffer von pH 5—6 oder eine 0,1n LiOH-Lösung.

Ketosteroide mit isolierter Ketogruppe, z. B. Androsteron, wurden nach Überführung in die Dimethylglycinhydrazone [6] bestimmt. Dabei haben wir

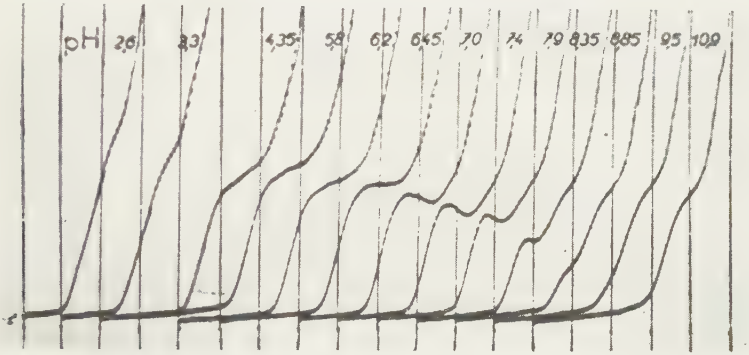


Abb. 2. Progesteron. Abhängigkeit von pH 5 ml Puffergemisch nach BRITTON und ROBINSON, 50% Äthanol + 0,3 ml 0,01M-Progesteron. Kurven von —1,0V (1—6) und von — 1,2 (weiter) an, Mercurosulfatelektrode, 200 mV/Absz., Empf. 1 : 20, h = 50 cm

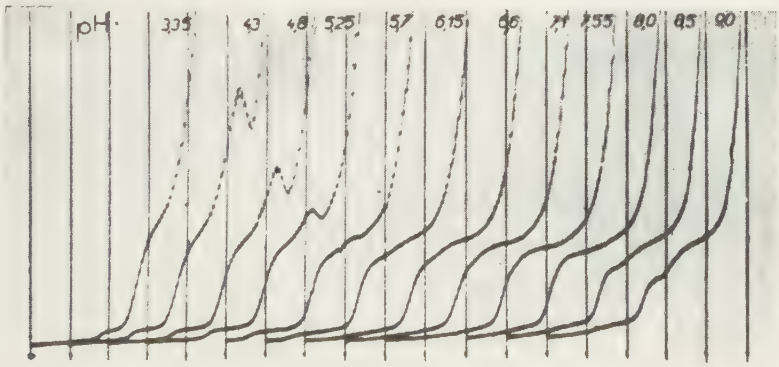


Abb. 3. Progesteron, Abhängigkeit vom pH. 5 ml Puffergemisch nach BRITTON und ROBINSON, 20% Äthanol + 0,3 ml 0,01M-Progesteron. Kurven von — 0,4V an, NKE, 200 mV/Absz., Empf. 1 : 20

festgestellt, daß bei ihrer Reduktion an der Quecksilberelektrode die doppelte Elektronenanzahl aufgenommen wird als bei den direkt reduzierbaren Ketosteroiden. Aus der Abhängigkeit der Stufenhöhe des Dimethylglycinhydrazons von der Konzentration des entsprechenden Hydrazins (Abb. 5) und aus der pH- und Zeitabhängigkeit der Stufenhöhe (Abb. 6) ergab sich, daß für die Analyse der 17-Ketosteroide eine Grundlösung mit pH 5 optimal ist. Die

Darstellung der Hydrazone erfolgte durch ein 2 Minuten langes Erwärmen der Ketosteroide mit Dimethylglycinhydrazin auf dem Wasserbad im Eisessig-Medium. Vor dem Polarographieren wird die Lösung mit Natriumhydroxyd auf pH 5 abgestumpft. Im stärker sauren pH-Gebiet hydrolysieren die Hydra-

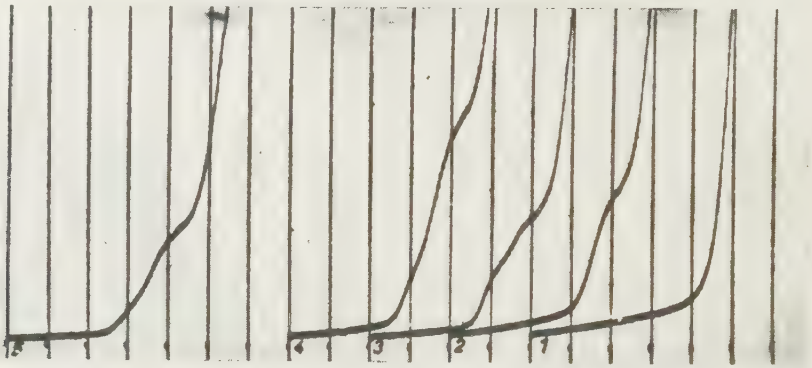


Abb. 4. Bestimmung von Desoxycorticosteron neben Methyltestosteron. 5 ml Pufferlösung nach BRITTON und ROBINSON, 50% Äthanol, pH 9,5

(1) leere Lösung, (2) + 0,3 ml 0,01M-Methyltestosteron, (3) + 0,3 ml 0,01M-Desoxycorticosteron, (4) + 0,3 ml 0,01M-Methyltestosteron + 0,3 ml 0,01M-Desoxycorticosteron, (5) dasselbe bei Empf. 1 : 40. Kurven von —1,2 V an, Mercurosulfatelektrode, 200 mV/Absz. Empf. 1 : 20 [außer (5)], $h = 50$ cm

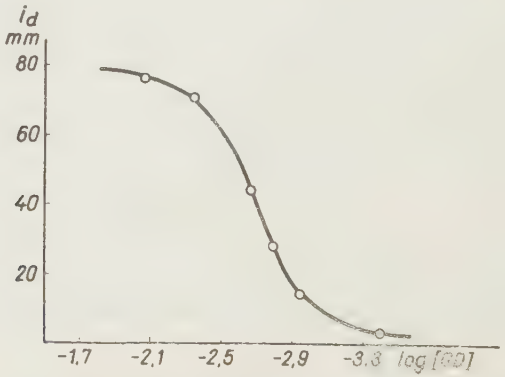


Abb. 5. Abhängigkeit der Stufenhöhe des GIRARDschen Hydrazons D des Dehydroisoandrosterons ($3 \cdot 10^{-4}$M) vom Logarithmus der Konzentration des GIRARDschen Reagens D.

Kondensation getrennt in Eisessig durchgeführt, pH der polarographischen Lösung mit 0,2M—NaOH auf 4,7 eingestellt, Äthanol bis zur Endkonzentration von 35% zugegeben

zone zu schnell, im alkalischeren Gebiet sinkt die Höhe der Hydrazonstufe, wahrscheinlich infolge der Dissoziation der protonisierten Form. Die Stufe der schwer reduzierbaren konjugierten Base fällt mit der Stufe des Grundelektrolyten zusammen. Das Bereich von pH 5 bis 8 ist für die Analyse nicht geeignet, weil die Reduktionsstufe des Hydrazons mit der katalytischen Stufe

zusammenfällt. Das Hydrazon einer Ketogruppe mit konjugierter Doppelbindung ist leichter reduzierbar und in der Lösung beständiger als das Hydrazon einer isolierten Ketogruppe. Progesteron gibt folglich zwei Stufen — die positi-

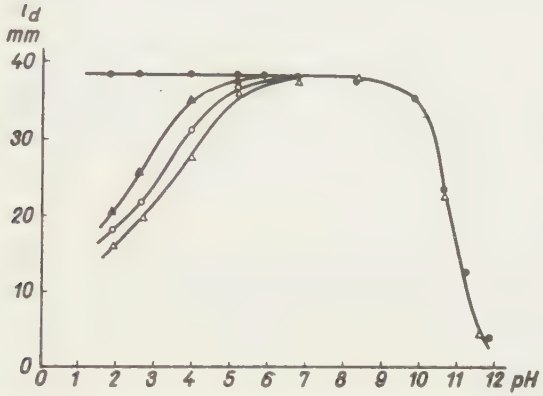


Abb. 6. Abhängigkeit der Stufenhöhe des GIRARDschen Hydrazons D des Methyltestosterons ($5 \cdot 10^{-4}$M) vom pH und der Hydrolysedauer.

Kondensation siehe Abb. 5, pH der Lösung durch Zugabe von 1 N—NaOH, 0,2 M—H_3BO_3 und 2 M—H_3PO_4 eingestellt; 25% Äthanol. Endkonzentration des GIRARDschen Reagens D 0,008M.

● Lösung sofort nach Zubereitung polarographiert, ▲ dieselbe Lösung nach 60 Min., ○ nach 380 Min., △ nach 1000 Min.

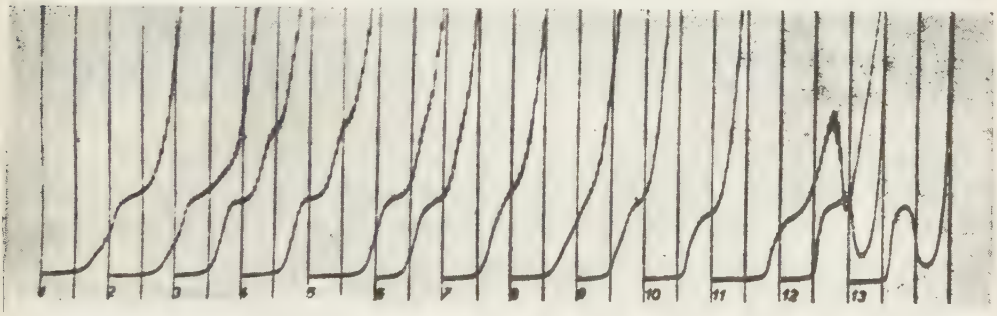


Abb. 7. Abhängigkeit der Stufenhöhe und von $E_{\frac{1}{2}}$ des GIRARDschen Hydrazons D des Progesterons ($5 \cdot 10^{-4}$M) vom pH. Kondensation und Vorbereitung der Lösung siehe Abb. 5; Lösung sofort nach Herstellung polarographiert.

pH: (1) 2,05; (2) 2,6; (3) 4,1; (4) 4,7; (5) 5,8; (6) 6,6; (7) 7,4; (8) 8,1; (9) 9,4; (10) 9,9; (11) 10,5; (12) 11,4; (13) 11,9. Kurven: (1), (2) von —0,6 V, (3), (4) von —0,8 V, (5) bis (8) von —1,0 V, (9) bis (11) von —1,2 V, (12), (13) von —1,4 V an; SKE, 200 mV/Absz., Empf. 1 : 40, h = 50 cm.

vere gehört dem Hydrazon der 3-Ketogruppe an, die negativere der 20-Ketogruppe (Abb. 7).

In letzter Zeit wird bei uns dem Studium der Brdička-Reaktion erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet. Die Brdička-Reaktion beruht auf der polarogra-

phischen Analyse des Serumfiltrats, das nach Ausfällung der meisten Eiweißstoffe durch Sulfosalicylsäure erhalten wird. Die Grundlösung ist ein Ammoniakpuffer mit zwei- bzw. dreiwertigem Kobalt. Ist die im Filtrat verbliebene Eiweißmenge dem Normalbefund gegenüber erhöht, so deutet diese auf Entzündungs- oder Krebserkrankungen hin (Abb. 8), ist sie umgekehrt niedriger, so läßt dies auf Lebererkrankungen schließen. Bei Krebsfällen ist die Brdička-Reaktion in 95% positiv. Sie ist zwar nicht spezifisch, aber durch ihre wiederholte Durchführung während des Krankheitsverlaufs vermag man zahlreiche Entzündungskrankheiten ausschließen. Nach einer operativen Ent-

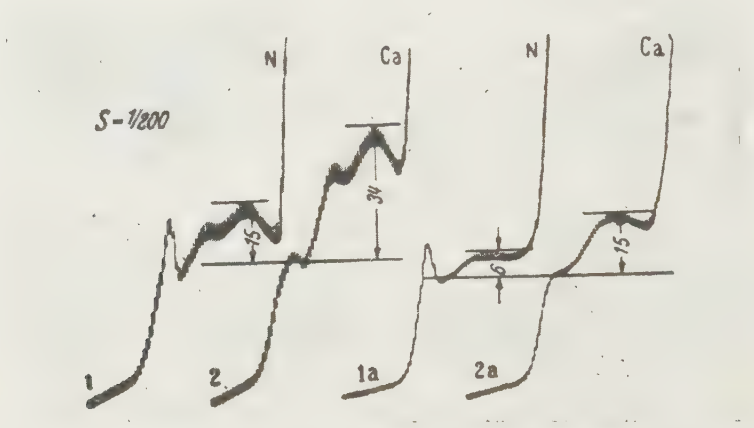


Abb. 8. Vergleich der Filtratreaktion nach BRDIČKA von normalen und karzinomatösen Serum nach Enteiweißung mit Sulfosalicylsäure (1), (2) und der freien Cystinmenge (1a), (2a) in sauren Hydrolysaten der Filtrate

fernung der Geschwulst kann der weitere Weg der Erkrankung verfolgt werden. Durch ihre Einfachheit und Genauigkeit übertrifft sie zahlreiche andere Malignitäts-Teste.

Mit Hilfe der Brdička-Reaktion wurde mit einem eingehenderem Studium der Serum-Sulfosalicylfiltrate begonnen. Diese Untersuchungen führten zur Feststellung, daß ihr Hauptbestandteil aus, eine Zuckerkomponente enthaltenden, Mucoproteinen besteht. Die polarographische Aktivität der isolierten Mucoproteine ist jedoch etwas niedriger, als erwartet werden könnte [7]. Eine alkalische Denaturierung der Seren vor der Enteiweißung mit Sulfosalicylsäure hat eine Erhöhung der polarographischen Eiweißdoppelstufe in den Filtraten zur Folge, der Glukosamingehalt sinkt jedoch [8]. Bei einem gesunden Menschen kann eine kurzfristig positive Brdička-Reaktion durch Injektion von gekochter Milch hervorgerufen werden. Es ist wahrscheinlich, daß die Erhöhung der Brdička-Reaktion bei pathologischen Zuständen nicht nur durch eine Vermehrung der Mucoproteine verursacht ist, sondern auch

durch einen Anstieg von Eiweißabbauprodukten, die nicht durch die Sulfosalicylsäure gefällt werden.

Das zweite, eher theoretische Problem der Brdička-Reaktion ist die Erforschung des Wesens der Elektrodenreaktion, auf der die polarographische Aktivität der Eiweißkörper begründet ist. Wir nehmen an, daß es die Sulfhydrylgruppen der Eiweißstoffe sind, die die Reaktion der Wasserstoffionen katalysieren. Die katalytische Eiweißdoppelstufe ist annähernd dem Cystingehalt im Eiweißmolekül proportional (Abb. 8). Das Kobalt in der Grundlösung, in dessen Abwesenheit die Eiweißdoppelstufe nicht entsteht, wirkt anscheinend als Komplexbildner, der die Reduktion des Wasserstoffes aus

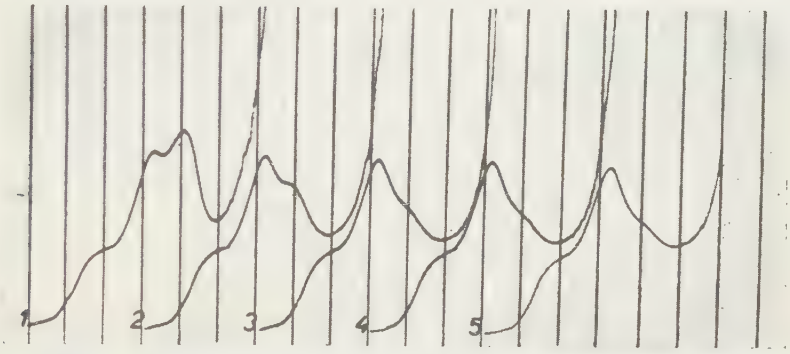


Abb. 9. Einfluß der Ölsäure auf Albumin in Lösung von Co^{3+}. Zur Lösung von 1 mg Albumin in 5 ml BRDIČKA-Testlösung allmählich $2 \cdot 10^{-3}$M Natriumoleat zugegeben: (1) 0; (2) 30; (3) 60; (4) 90; (5) 120 l. Von —0,6 V angefangen, Mo-Elektrode, Kapillare nach SMOLEŇ, 200 mV/Absz., Empf. 1 : 50

der Sulfhydrylgruppe erleichtert. Die Wichtigkeit der Aminogruppe des Eiweißkörpers beruht wahrscheinlich auf ihrer Fähigkeit, eine Komplexbindung mit dem Kobalt auszubilden. Einfache Sulfhydrylstoffe, wie z. B. Cystein, bilden ebenfalls in ammoniakalischen Kobaltlösungen eine katalytische Stufe, jedoch nicht in Form einer Doppelstufe, sondern eines einfachen Maximums. Die Abhängigkeit der Höhen dieser Maxima von der Konzentration der einzelnen Komponenten der polarographierten Lösung sind der Eiweißdoppelstufe analog.

Ein spezifischer Effekt des Serumalbumins ist kürzlich von MARHA [9] entdeckt worden. Er besteht darin, daß der zweite Teil der Doppelstufe des Serumalbumins durch höhere Fettsäure — z. B. durch Ölsäure — erniedrigt wird (Abb. 9). Diese Herabsetzung nimmt mit der Konzentration der Fettsäure zu und hängt wahrscheinlich mit der Bindung dieser Säure an Albumin zusammen. Dieser Effekt kann für das Studium der enzymatischen Lipolyse im Plasma, besonders bei Atherosklerose herangezogen werden.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wird eine Übersicht über die polarographischen Methoden in der klinischen Chemie gegeben. Die Methoden der Sauerstoffbestimmung im Blut, die Bestimmung der Ketosteroide und die Brdička-Reaktion werden eingehender behandelt.

LITERATUR

1. M. Březina, P. Zuman: Die Polarographie in der Medizin, Biochemie und Pharmazie (Akademie Verlagsgs., Leipzig.) 1956, 800 S.
2. J. Šimáně: Proc. I. Intern. Polarogr. Congr. Prague 1951, B. I., S. 781, B. III., S. 640; Přírodověd. nakl. Praha 1951, 1952.
3. V. Vojíř: Chem. listy **47**, 1233 (1953).
4. M. Březina, A. Krčílek: Čas. lék. čes. — im Druck.
5. P. Zuman, J. Tenygl, M. Březina: Collection **19**, 46 (1954).
6. M. Březina, V. Volková, J. Volke: Collection **19**, 894 (1954).
7. V. Kalous: Acta Chim. Hung. **9**, 301 (1956).
8. A. Kočent, I. Bošková: Chem. listy **51**, 861 (1957).
9. K. Marha: Collection **22**, 153 (1957).

USE OF POLAROGRAPHIC METHODS IN CLINICAL CHEMISTRY

M. BŘEZINA

(Polarographic Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague)

Summary

Polarographic methods suitable for use in clinical chemistry are surveyed by the author. Methods for the determination of the oxygen content in blood, of ketosteroids and the Brdička reaction are dealt with in detail.

ПОЛЯРОГРАФИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ В КЛИНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

М. БЖЕЗИНА

(Полярографический институт Чехословацкой Академии Наук, г. Прага)

Резюме

Автор дает обзор полярографических методов, применяемых в клинической химии. Детально занимается определением содержания кислорода крови, определением кетостероидов и реакцией Брдички.

Dr. Miroslav Březina; Praha, 3, Opletalova 25, ČSR.

ÜBER DIE ANWENDUNG DES DIPHENYLGLYOXIMS ZUR PHOTOMETRISCHEN BESTIMMUNG VON NICKEL

Z. GREGOROWICZ

(Institut für Anorganische Chemie der Schlesischen Technischen Hochschule, Gliwice, Polen)

Eingegangen am 3. Mai 1958*

Die Reaktion der zweiwertigen Nickelionen mit Diphenylglyoxim wurde zum ersten Mal von ATACK [1] beobachtet.

STREBINGER [2], GROSSMANN und MANNHEIM [3] stellten fest, daß Diphenylglyoxim sich als Reagens zur Prüfung auf Nickel eignet, weil es ein hohes Molekulargewicht besitzt, und mit Nickel eine Verbindung bildet, die in Wasser, Äthanol, Aceton, 10%iger Essigsäure und Ammoniak schwer löslich ist [1, 4]. Der rote Niederschlag, der quantitativ ausscheidet, wurde zur qualitativen und gravimetrischen Bestimmung des Nickels angewandt [1—6].

Die geringe Löslichkeit von diesem Reagens in vielen Lösungsmitteln [7] verhinderte bisher seine allgemeinere Verwendung.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Versuche durchgeführt, um die Anwendbarkeit des Diphenylglyoxims, auch Niklon genannt, zur photometrischen Nickelbestimmung zu prüfen. Zum Vergleich wurde dieselbe Versuchsmethodik angewandt, wie früher mit Dimethylglyoxim [8].

Beschreibung der Versuche

Reagenzien:

Stammlösung: Nickelsulfatlösung (0,01 mg Ni^{2+} in 1 ml).
Äthanolische Diphenylglyoximlösung, 0,02%ig — 0,02% Dpg.
Wäßrige Polyvinylalkohollösung, 0,5%ig — 0,5% PVA.
Gesättigte, wäßrige Jodlösung.
2n Ammoniaklösung.

Geräte:

Die photometrischen Messungen wurden mit dem visuellen Pulfrich-Photometer, mit kompletten S-Filtern, der Firma Zeiss, ausgeführt.

Die Messungen wurden in 4,997 cm langen Küvetten Typ C, durchgeführt; destilliertes Wasser diente als Vergleichslösung.

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 13. Mai 1958.

Bestimmung der Menge und Konzentration des anzuwendenden Reagens

Es wurde eine Reihe alkoholischer Diphenylglyoximlösungen von Konzentrationen unter 0,05% angefertigt und festgestellt, daß diejenigen Lösungen, deren Konzentrationswert unter 0,02% liegt, beständig sind und auch nach längerer Zeit keine Kristalle ausscheiden.

Als Schutzkolloid wurde in der Reaktion mit Nickel eine 0,5%ige Polyvinylalkohollösung angewandt [9]. Um eine Vergleichsmöglichkeit der beiden Reagenzien, Diphenylglyoxim und Dimethylglyoxim, für die photometrische Bestimmung von Nickel zu schaffen, wurde, ähnlich wie in der vorherigen Arbeit [8], eine gesättigte wäßrige Jodlösung als Oxydationsmittel angewandt. Nach mehreren Versuchen wurde der S-Filter 42 gewählt.

In einem 50 ml Meßkölbchen versetzte man die Nickelstammlösung mit 5 ml Schutzkolloid, Diphenylglyoxim, 8 ml gesättigter wässeriger Jodlösung und einigen Tropfen 2n Ammoniaklösung. Nach 2 Minuten langem Schütteln der Meßkölbchen wurden diese mit dest.

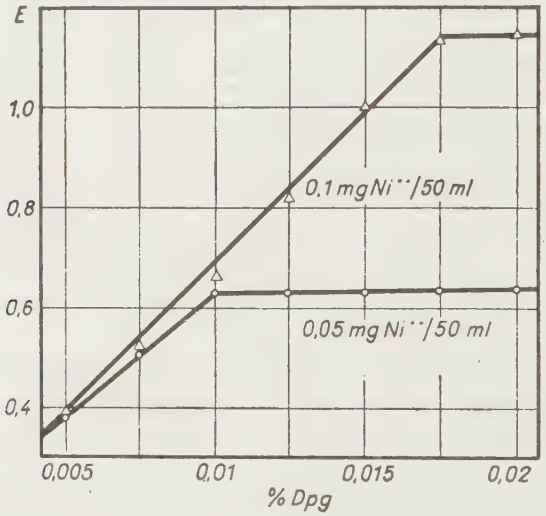


Abb. 1

Wasser zur Marke aufgefüllt und nach 5 Minuten photometriert. Der Einfluß verschiedener Diphenylglyoximmengen und -Konzentrationen auf den Extinktionswert ist durch Tabellen I und II, sowie durch Abb. 1 wiedergegeben.

Tabelle I

Extinktion in Abhängigkeit von der Menge der 0,02%igen Dpg-Lösung

No.	$[Ni^{2+}]$ mg 50 ml	Dpg. 0,02% ml	E	$[Ni^{2+}]$ mg 50 ml	Dpg. 0,02% ml	E
1		2	weißer Niederschlag		2	weißer Niederschlag
2		4	0,67		4	0,91
3	0,05	6	0,68	0,10	6	1,17
4		8	0,66		8	1,17
5		10	0,64		10	1,17

Tabelle II

Extinktion in Abhängigkeit von der Dpg-Konzentration (6 ml)

No.	1	2	3	4	5	6	7	8
Dpg.%	0,0025	0,005	0,0075	0,010	0,0125	0,015	0,0175	0,020
E 0,05 mg Ni^{2+}	0,27	0,38	0,51	0,63	0,63	0,63	0,64	0,63
E 0,1 mg Ni^{2+}	0,28	0,39	0,53	0,67	0,83	1,01	1,15	1,16

Aus den in Tabellen I und II, sowie in Abb. 1 angegebenen Werten geht hervor, daß 6 ml einer 0,02%igen Diphenylglyoximlösung die günstigste Menge zur Nickelbestimmung in Konzentrationen von 0,01 bis 0,1 mg in 50 ml, ist.

Einfluß der Reagensmengen auf den Extinktionswert

Es wurden Untersuchungen durchgeführt, um den Einfluß verschiedener Reagensmengen, wie Schutzkolloid, Oxydationsmittel und Ammoniak, auf den Extinktionswert festzustellen. Für die vorliegenden Untersuchungen wurden 0,05 mg/50 ml Nickellösung gewählt, während jeweils einer der Parameter geändert wurde. Die Resultate wurden in Tabelle III zusammengestellt.

Tabelle III

Einfluß der Reagensmenge auf den Extinktionswert

No.	PVA 0,5% ml	E	J_2 aq ml	E	2n NH_3 ml	E
1	2	Niederschlag	2	0,55	1	0,61
2	4	Niederschlagspuren	4	0,56	2	0,60
3	6	0,69	6	0,58	3	0,60
4	8	0,67	8	0,59	4	0,59
5	10	0,68	10	0,60	5	0,62

Im Gegensatz zur Reaktion mit Dimethylglyoxim [8], wurde hier festgestellt, daß Äthanol keinen Einfluß auf den Extinktionswert ausübt. In Tabelle IV sowie in Abb. 2 wurde der Extinktionswert in Abhängigkeit von der Äthanolmenge unter Anwendung von Dimethylglyoxim und Diphenylglyoxim dargestellt.

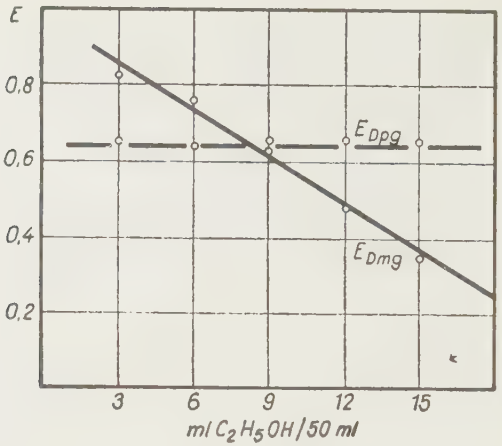


Abb. 2

Tabelle IV

Einfluß des Äthanols auf den Extinktionswert

in einer 0,05 mg/50 ml Ni^{2+} Lösung unter Anwendung von Dpg und Dmg

No.	C_2H_5OH ml	$E_{0,02\%\ Dpg}$	$E_{0,1\%\ Dmg}$
1	1	0,64	0,84
2	2	0,63	0,83
3	3	0,65	0,82
4	6	0,63	0,76
5	9	0,64	0,63
6	12	0,64	0,48
7	15	0,64	0,35

Ermittlung der Eichkurve

In 50 ml-Meßkölbchen wurde eine Anzahl von Lösungen mit einem Nikkelgehalt von 0,01 bis 0,1 mg Ni^{2+} vorbereitet; die Stammlösung wurde mittels einer Mikrobürette dosiert. Hiernach wurden in die Kölbchen 5 ml einer 0,5%-igen wässerigen Polyvinylalkohol-Lösung, 6 ml einer 0,02%-igen, alkoholischen Diphenylglyoximlösung, 8 ml einer gesättigten wässerigen Jodlösung, sowie einige Tropfen 2n Ammoniaklösung eingeführt. Nach 2 Minuten langen Schütteln wurden die Kölbchen bis zur Marke mit dest. Wasser aufgefüllt. Unter Anwendung eines S 42 Filters, wurde die Extinktion nach 5 Minuten gemessen.

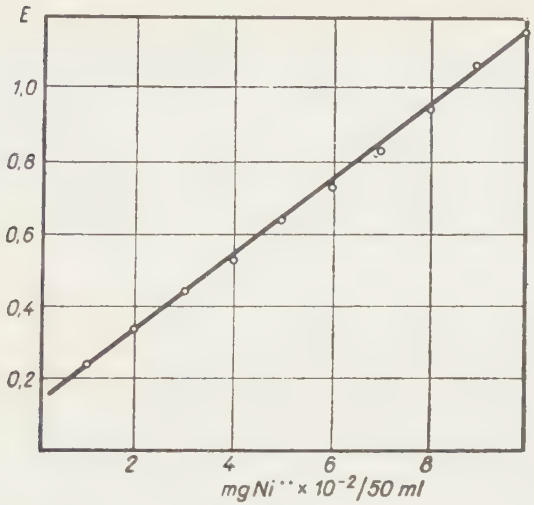


Abb. 3

Die Resultate und die Eichkurve sind in Tabelle V und in Abb. 3 dargestellt.

Tabelle V

Extinktion der Stammlösungen

No.	[Ni^{++}] mg/50 ml	E
1	0,01	0,24
2	0,02	0,33
3	0,03	0,45
4	0,04	0,52
5	0,05	0,65
6	0,06	0,74
7	0,07	0,83
8	0,08	0,95
9	0,09	1,07
10	0,10	1,16

Es wurde festgestellt, daß die Ionen Aluminium, Cadmium, Magnesium, Calcium, Kalium, Ammonium, Natrium, Sulfat, Nitrat und Chlorid, selbst bei einem 100fachem Überschuß keinen störenden Einfluß auf den Extinktionswert ausüben.

Bei den Versuchsarbeiten hat Herr Fr. Buhl uns Mithilfe geleistet, wofür Verfasser ihm hiermit seinen herzlichsten Dank ausspricht.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Anwendungsmöglichkeit von Diphenylglyoxim zur photometrischen Nickelbestimmung untersucht. Es wurde die Abhängigkeit des Extinktionswertes von der Menge und Konzentration des Diphenylglyoxims, des Oxydationsmittels, des Äthanols, des Schutzkolloids, des Ammoniaks und der fremden Ionen festgestellt.

Auf Grund der durchgeführten Untersuchungen wurde vom Verfasser eine Methode zur photometrischen Nickelbestimmung mit Hilfe einer 0,02%igen alkoholischen Diphenylglyoximlösung entwickelt. Diese Methode ist zur Nickelbestimmung in alkoholischen Lösungen besonders geeignet, in welchen Dimethylglyoxim nicht verwendet werden kann, da Äthanol einen ungünstigen Einfluß auf den Extinktionswert ausübt.

LITERATUR

1. F. W. Atack: Chem. Ztg. **37,** 773 (1913).
2. R. Strebinger: Chem. Ztg. **42,** 242 (1918).
3. J. Grossmann, E. Mannheim: Ber. **50,** 708 (1917).
4. F. W. Atack: Analyst **38,** 316 (1913).
5. F. W. Atack: J. Am. Chem. Soc. **103,** 1317 (1913).
6. W. Wawrzyczek: Roczniki Chem. **26,** 668 (1952).
7. W. M. Pieszkowa: Z. Anal. Chim. **10,** 86 (1955).
8. Z. Gregorowicz, S. Grochowski, J. Kubala: Chemia anal. **2,** 322 (1957).
9. T. A. Mitchell: Analyst **79,** 280 (1954).

USE OF DIPHENYL GLYOXIME FOR THE PHOTOMETRIC DETERMINATION OF NICKEL

Z. GREGOROWICZ

(Institute for Inorganic Chemistry of the Silesian Polytechnical University, Gliwice, Poland)

Summary

The suitability of diphenyl glyoxime for the photometric determination of nickel was subjected to investigation. The correlation of the values of extinction with the quantities and concentrations of diphenyl glyoxime, of the oxidizing agent, of ethanol, of the protecting colloid, of ammoniak and of alien ions were established.

On the basis of the experimental results, a method was evolved by the author for the photometric determination of nickel, with the use of a 0,02% ethanolic solution of diphenyl glyoxime. The method particularly lends itself to the determination of nickel in ethanolic solutions when dimethyl glyoxime cannot be used, due to the interfering effect of ethanol on extinction values.

ПРИМЕНЕНИЕ ДИФЕНИЛГЛИОКСИМА ДЛЯ ФОТОМЕТРИЧЕСКОГО ОПРЕДЕЛЕНИЯ НИКЕЛЯ

З. ГРЕГОРОВИЧ

(Институт неорганической химии Силезского Политехнического института, г. Гливицы, Польша)

Резюме

Автор изучал применяемость дифенилглиоксима для фотометрического определения никеля. Установил зависимость величины экстинкции от количества дифенилглиоксима, окислителя, этанола, защитного коллоида, аммиака и посторонних ионов.

На основании результатов опыта разработал метод для фотометрического определения никеля с использованием 0,02%-го этанольного раствора дифенилглиоксима. Метод является особенно подходящим для определения содержания никеля в этанольных растворах, у которых нельзя применять диметилглиоксим, так как этанол отрицательно влияет на величины экстинкции.

Dipl. Ing. Zbigniew Gregorowicz; Gliwice, Piramowicza 8 (Polen).

ZUR KOMPLEXOMETRISCHEN CALCIUMBESTIMMUNG IM URIN

E. KNAPPE und V. BÖCKEL

(Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Mikrobiologie und experimentelle Therapie, Jena)

Eingegangen am 23. Juni 1958*

Es hat nicht an Bemühungen gefehlt, die genauen und schnellen Verfahren der komplexometrischen Titration auch auf die Bestimmung des Calciumgehaltes von menschlichem Urin anzuwenden. So schlugen GREENBLATT und HARTMAN [1] eine direkte Titration mit ÄDTE unter Verwendung von Murexid als Indikator vor, bei der sie die Beeinträchtigung der Ergebnisse durch störende Harnbestandteile allerdings noch völlig unberücksichtigt ließen. Um diese Störungen zu umgehen, die vor allem dem hohen Phosphatgehalt des Urins zugeschrieben wurden, zogen GAUTIER und PIGNARD [2] eine Abtrennung des Calciums als Oxalat vor ; dadurch wurde die komplexometrische Bestimmung aber von vornherein mit den Nachteilen der Oxalat-Methode belastet, die in einem erheblichen Zeitaufwand und in der Gefahr einer unvollständigen Fällung bestehen. WILSON [3] entfernte das störende Phosphat mit Uranylacetat und führte die komplexometrische Titration im Filtrat aus ; er erhielt auf diese Weise Werte, die untereinander in einem Bereich von 5% schwanken sollen.

Auf andere Art versuchte POULIE [4] die Schwierigkeiten zu überwinden, die in dem Phosphatgehalt des Urins wie auch in der ungünstigen Erkennbarkeit des Farbumschlages von Murexid begründet sind. Um die Konzentration so tief zu halten, daß das Löslichkeitsprodukt des Calciumphosphats nicht überschritten werden kann, wird der Urin bis auf das 100fache verdünnt. Die Titration dieser verdünnten Lösung mit ÄDTE und Murexid wird unter Verwendung eines photoelektrischen Kolorimeters vorgenommen ; der Calciumgehalt wird aus dem Knickpunkt des Extinktionskurvenverlaufes bei 600 mμ ermittelt.

In der Absicht, die komplexometrische Titration mit photoelektrischer Endpunktsanzeige auch für unsere Urin-Calciumbestimmungen anzuwenden, unterzogen wir das bisher geübte Verfahren einer kritischen Prüfung. Dabei sahen wir jedoch grundsätzlich von Vergleichen mit der fehlergefährdeten

* Vorgetragen von E. KNAPPE auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 12. Mai 1958; die ausführlichen Originalarbeiten erscheinen in der »Pharmazie« und in »Hoppe Seyler's Zeitschrift für Physiologische Chemie«.

Oxalatfällungsmethode ab. Als Prüfungstest benutzten wir vielmehr das Kriterium, ob eine dem nativen Harn zugefügte Calciummenge zusätzlich zu dem nach der gleichen Methode ermittelten Calciumgehalt des Urins vollständig und richtig wiedergefunden werden konnte. Die von uns durchgeführten Untersuchungen, deren Ergebnisse in der Tabelle I zusammengefaßt sind, ließen nun deutlich erkennen, daß dies nicht der Fall war, und daß sogar ganz erhebliche Fehler auftraten.

Tabelle I

Calciumbestimmung nach POULIE

Ergebnisse an Harnproben, denen zur Kontrolle zusätzliche Calciummengen zugefügt wurden

Harn Nr.	Ermittelter Ca-Gehalt in mg%	Zugesetzte Ca-Menge in mg%	Wiedergefundene Zusatzmenge in mg%	Fehler	
				mg% Ca	Prozent des Zusatzes
H 1	13,3	43,0	39,0	— 4,0	— 9,3
H 2	17,0	43,0	39,0	— 4,0	— 9,3
H 3	45,0	43,0	32,5	—10,5	—24,4
H 4	18,3	17,4	14,7	— 2,7	—15,5
		34,8	30,0	— 4,8	—13,8
		52,2	46,2	— 6,0	—11,5
		69,6	60,1	— 9,5	—13,6

Da wir auch nach einer Veraschung des Urins keine besseren Ergebnisse erzielten, mußten wir die Ursache der Störungen zwangsläufig in den anorganischen Bestandteilen des Harns suchen. Zur Klärung des Sachverhaltes bereiteten wir uns vereinfachte Harn-Modelle, indem wir bestimmte Mengen einer Standard-Calciumchloridlösung mit solchen Ionen versetzten, die als Störfaktoren in Betracht kommen konnten. So fügten wir — in Anlehnung an die physiologischen Konzentrationsverhältnisse — Magnesium-, Phosphat- und Sulfat-Ionen zu. Bei Anwesenheit der beiden ersten fanden wir sehr befriedigende Calcium-Werte. Trat aber Sulfat hinzu, so wurden die Ergebnisse schlecht und die Calcium-Werte lagen immer viel zu niedrig. Nach der durch POULIE [4] zweifellos erreichten Ausschaltung des störenden Phosphats war demnach der hohe Sulfatgehalt des Urins für den ungünstigen Ausfall der Testbestimmungen verantwortlich zu machen. Um zu einwandfreien Ergebnissen zu gelangen, mußten wir daher auch den störenden Einfluß des Sulfats ausschalten.

Am vorteilhaftesten erschien es uns, das Calcium (zusammen mit dem Magnesium) durch Adsorption an einem Kationenaustauscher aus dem Urin

abzutrennen, wie es in ähnlicher Weise MASON [5] bei der Untersuchung von Pflanzenaschen und HAMM [6] bei der Analyse von Muskelaschen getan hatten. Im Ergebnis unserer Versuche fanden wir im Wofatit P einen geeigneten Austauscher, der das Calcium des Urins bei einem pH von 2,5 bis 3 quantitativ adsorbierte und es bei Elution mit 7%iger Salzsäure genau so vollständig wieder abgab. Die komplexometrische Titration des Calciums, die mit Murexid als Indikator im alkalisch gemachten Eluat zunächst unverändert unter Anwendung einer photoelektrischen Endpunktsanzeige durchgeführt wurde, lieferte nunmehr durchaus zufriedenstellende Werte, sowohl bei den Harn-Modellen wie auch bei den mit zusätzlichen Calciummengen versetzten nativen Harnproben.

Da es uns aber darauf ankam, eine einfache rasche und genaue Methode für die Bestimmung des Calciums im Urin zu entwickeln, die in jedem klinischen Laboratorium ohne besondere apparative Ausrüstung ausgeführt werden kann, wollten wir uns damit noch nicht zufrieden geben.

Auf der einen Seite widmeten wir daher der Form, Größe und Beschikkung der Austauschersäule besondere Aufmerksamkeit, um den Zeitaufwand tunlichst zu beschränken. In der von uns in Form und Größe als am günstigsten angesehenen Säule nehmen Adsorbieren, Eluieren und Waschen insgesamt 50 Minuten in Anspruch. Da die Säulen so beschaffen sind, daß ein Trockenlaufen ausgeschlossen ist, kann man serienweise mehrere Harne bequem nebeneinander durchsetzen.

Da wir den für eine photoelektrische Endpunktsanzeige erforderlichen Aufwand unbedingt vermeiden und lediglich mit einer einfachen visuellen Titration zum Ziele kommen wollten, mußten wir auf der anderen Seite dem Indikator-Problem eine große Beachtung schenken. In mehreren Serien verglichen wir die Eignung der neuen Metallindikatoren Fluorescein-Komplexon (Calcein [7], Fluorexon [8]) und Calcon (C I 202) [9] mit den Indikator-Eigenschaften des altbekannten Murexids [10]. Die Untersuchungen führten wir wieder an vereinfachten anorganischen Harn-Modellen aus, die wir uns aus den in Betracht kommenden Ionen ($Na^{\cdot}$, $K^{\cdot}$, $Mg^{\cdot\cdot}$, $Ca^{\cdot\cdot}$, Cl', SO_4'' und PO_4''') bereitet hatten, und deren Erdalkali-Anteile durch Ionenaustausch abgetrennt worden waren. Im weiteren zogen wir dann noch eine Reihe nativer Harne zur Untersuchung heran und prüften die Eignung der verschiedenen Indikatoren wie auch die Richtigkeit unserer Methodik wieder an dem Kriterium, ob eine zugefügte Calciummenge richtig wiedergefunden werden konnte.

Selbstverständlich trugen wir bei unseren Untersuchungen allen Erfordernissen der sehr empfindlichen komplexometrischen Arbeitsweise Rechnung. In Anlehnung an eine von FLASCHKA und SADEK [11] für Mikroverhältnisse angegebene Technik ermittelten wir durch Pendeltitrationen sowohl den genauen Titer unserer ÄDTE-Maßlösung als auch den Blindwert der verwendeten Reagenzien, die dann beide bei den Berechnungen voll berücksichtigt wurden.

Aus den Ergebnissen unserer Untersuchungen, die in den Tabellen II und III zusammengefaßt sind, geht deutlich hervor, daß innerhalb unserer

Tabelle II

Calciumbestimmung unter Verwendung der Indikatoren Murexid, Calcon und Fluorescein-Komplexon

Ergebnisse an vereinfachten Harn-Modellen. (Nach Abtrennung der Erdalkali-Ionen an Wofatit P)

Versuchs-Nummer	Vorgelegte Calcium-Menge in mg%	Wiedergefundene Ca-Menge in mg%			Fehler in mg% Ca		
		mit Murexid	mit Calcon	mit Fluorescein-Komplexon	mit Murexid	mit Calcon	mit Fluorescein-Komplexon
M 1	5,09	4,98	5,76	4,95	−0,11	+0,67	−0,14
		5,22	5,68	5,03	+0,13	+0,59	−0,06
M 2	10,18	9,14	10,88	10,15	−1,04	+0,70	−0,03
		8,77	11,04	10,07	−1,41	+0,86	−0,11
M 3	15,28	15,42	15,75	15,59	+0,14	+0,47	+0,31
		14,93	15,51	15,43	−0,35	+0,23	+0,15
M 4	20,37	22,28	21,50	20,62	+1,91	+1,13	+0,25
		20,56	21,84	20,30	+0,19	+1,47	−0,07
M 5	30,56	30,60	34,02	30,84	+0,04	+3,46	+0,28
		31,48	34,34	30,76	+0,92	+3,97	+0,20
M 6	35,65	37,36	35,64	35,72	+1,71	−0,01	+0,07
		35,74	35,56	35,32	+0,09	−0,09	−0,33
M 7	40,75	39,90	41,72	41,58	−0,85	+0,97	+0,83
		42,34	41,98	41,58	+1,59	+1,23	+0,83
M 8	50,93	50,84	51,40	51,56	−0,09	+0,47	+0,63
		51,08	50,92	51,16	+0,15	−0,01	+0,23

Verhältnisse das Fluorescein-Komplexon (Fluorexon, Calcein) dem Murexid und auch dem Calcon (C I 202) überlegen ist. Zahlenmäßig läßt sich die Überlegenheit am besten bei den Harn-Modellen ausdrücken, bei denen ja der vorgelegte Calciumgehalt (auch im Verhältnis zum Magnesium) genau bekannt war. Um die bei Verwendung der verschiedenen Indikatoren auftretenden Abweichungen in ihrer Größe zu charakterisieren, wurden die mittleren Fehler (s) der Einzelmessungen berechnet. Sie sind in der Tabelle IV angegeben. Der Fehler der Einzelmessungen bei den Indikatoren Calcon und Murexid ist demnach signifikant höher als bei dem Indikator Fluorescein-Komplexon. Die Ursache liegt beim Murexid in der schlechten Erkennbarkeit des Farbumschlages von Rot nach Violett, derentwegen man ja schon häufig die spektro-

Tabelle III

Calciumbestimmung unter Verwendung der Indikatoren Murexid, Calcon und Fluorescein-Komplexon

Ergebnisse an nativen Harnen mit zusätzlichen Calciummengen
(Nach Abtrennung der Erdalkali-Ionen an Wofatit P)

Versuchs-Nummer	Ermittelter Calciumgehalt des Urins in mg% Ca		Zusätzliche Calciumzugabe zum Urin in mg% Ca	Wiedergefundene Calciumzugabe in mg% Ca			Abweichungen von der Zugabemenge in mg% Ca		
	mit Fluorescein Komplexon	Mittelwert		mit Murexid	mit Calcon	mit Fluorescein Komplexon	mit Murexid	mit Calcon	mit Fluorescein Komplexon
H 1	8,20	7,99	20,37	19,91	20,03	20,35	—0,46	—0,34	—0,02
	7,78		20,37	21,21	19,87	19,87	+0,84	—0,50	—0,02
H 2	9,65	9,61	20,37	19,67	20,19	20,11	—0,70	—0,18	—0,26
	9,57		20,37	19,03	20,35	20,03	—1,34	—0,02	—0,34
H 3	8,69	8,69	20,37	20,27	20,69	20,31	—0,10	+0,32	—0,06
	8,69		20,37	18,23	20,58	20,53	—2,14	+0,28	+0,16
H 4	7,15	7,15	20,37	19,21	—	20,37	—1,16	—	0,00
	7,15		20,37	19,61	—	20,53	—0,76	—	+0,16
H 5	10,80	10,96	13,55	14,72	13,46	13,62	+1,17	—0,09	+0,07
	11,12		13,55	14,32	14,34	13,78	+0,77	—0,01	+0,23
H 6	6,25	6,37	30,55	30,43	29,03	30,73	—0,12	—1,52	+0,18
	6,49		30,55	30,25	29,67	30,65	—0,30	—0,88	+0,10
H 7	23,94	23,74	10,18	9,54	10,52	10,60	—0,64	+0,34	+0,42
	23,54		10,18	—	12,22	—	—	+2,04	—
H 8	24,60	24,40	10,18	10,02	12,46	10,52	—0,16	+2,28	+0,34
	24,20		10,18	9,78	9,86	10,34	—0,40	—0,32	+0,16

Tabelle IV

Calciumbestimmung unter Verwendung der Indikatoren Murexid, Calcon, Fluorescein-Komplexon

Vergleich der mittleren Fehler *s*

Verwendete Indikatoren	Murexid	Calcon	Fluorescein-Komplexon
s in mg% Ca	±0,94	±1,12	±0,34

metrische Titration vorgeschlagen hat. Beim Calcon kann bei höheren Magnesiumkonzentrationen der an sich sehr gut erkennbare Farbwechsel von Rot über Purpur nach einem reinem Blau stark beeinträchtigt werden. Der

Umschlag des Fluorescein-Komplexons, der sich im plötzlichen Erlöschen der gelblichgrünen Fluorescenz recht deutlich zu erkennen gibt, ist nach einiger Übung bei den zur Verwendung kommenden 0,01 m ÄDTE-Lösungen immer gut zu erkennen.

Die Tabellen zeigen außerdem, daß bei unserer Arbeitsmethodik unter Verwendung des Indikators Fluorescein-Komplexon recht befriedigende Ergebnisse bei der Calciumbestimmung im Urin erzielt werden können. In Analogie zu den bei den Harn-Modellen gefundenen Werten könnte man mit einem mittleren Fehler von lediglich ± 0,34 mg% Calcium rechnen. Der größte festgestellte Fehlerwert bei der Wiederfindung der den nativen Harnen zugesetzten Calciummengen lag — in Übereinstimmung mit dieser Annahme — bei 0,42 mg% Calcium.

Es soll nicht unerwähnt bleiben, daß nach der vorliegenden Methode gleichzeitig mit dem Calcium auch etwa vorhandenes Strontium mit erfaßt wird. Die Anwesenheit von Strontium im Urin ist jedoch kaum zu erwarten und außerdem sind — mit Ausnahme der Flammenphotometrie, die dafür wieder in anderer Hinsicht störanfällig ist — auch andere Verfahren von dieser Fehlermöglichkeit nicht frei.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Überprüfung der bisher geübten Methodik zur komplexometrischen Bestimmung des Calciumgehaltes von menschlichem Urin wurden erhebliche Fehler festgestellt, als deren Ursache der hohe Sulfatgehalt des Urins ermittelt wurde. Die Störungen konnten dadurch beseitigt werden, daß das Calcium, zusammen mit dem Magnesium, an einem Kationenaustauscher adsorbiert und auf diese Weise von den störenden Begleitern abgetrennt wurde. Unter Anwendung von Fluorescein-Komplexon als Indikator konnten sehr befriedigende Ergebnisse erzielt werden. Die Bestimmung ist einfach und rasch, so daß sie wenig Zeit und keinen apparativen Aufwand erfordert.

LITERATUR

1. I. J. Greenblatt, S. Hartmann: Analytic. Chem. **23**, 1708 (1951).
2. J. A. Gautier, R. Pignard: Ann. pharm. franç. **11**, 438 (1953).
3. A. A. Wilson: J. comparat. Pathol. Therapeut. **63**, 294 (1953).
4. N. J. Poulie: Chem. Weekbl. **50**, 698 (1954).
5. A. C. Mason: Analyst **77**, 529 (1952).
6. R. Hamm: Mikrochim. Acta (Wien) **1956**, 268.
7. H. Diehl, J. L. Ellingboe: Analytic. Chem. **28**, 882 (1956).
8. J. Körbl, F. Vydra: Chem. listy **51**, 1457 (1957).
9. G. P. Hildebrand, Ch. N. Reilley: Analytic. Chem. **29**, 258 (1957).
10. G. Schwarzenbach, H. Gysling: Helv. chim. Acta **32**, 1314 (1949).
11. H. Flaschka, F. Sadek: Mikrochim. Acta (Wien) **1957**, 1.

DETERMINATION OF CALCIUM CONTENT IN URINE BY COMPLEXOMETRY

E. KNAPPE and V. BÖCKEL

(Institute for Microbiology and Experimental Therapy of the German Academy of Sciences, Jena)

Summary

On the basis of a critical study of the complexometric methods so far applied for the determination of calcium in human urine, appreciable errors were observed by the authors. The errors are attributed to the great amount of sulphate in urine. To eliminate the interfering effect of sulphate, the following method is suggested. Calcium, together with magnesium, is adsorbed by a cation exchanger and in this way separated from the accompanying substances of interfering effect. On applying fluorescein-complexone as an indicator, the obtained results were found to be satisfactory. The method of determination of calcium proposed by the authors is extremely simple and rapid, requiring only a short time, and can be carried out without any instruments.

КОМПЛЕКСОМЕТРИЧЕСКОЕ ОПРЕДЕЛЕНИЕ КАЛЬЦИЯ В МОЧЕ

Э. КНАППЕ и В. БЭККЕЛЬ

(Институт микробиологии и экспериментальной терапии Берлинской Германской Академии Наук, г. Ена)

Резюме

На основании критического обсуждения комплексометрических приемов, применяющихся для определения содержания кальция в человеческой моче, авторы установили наличие значительных ошибок. Эти ошибки, по мнению авторов, обусловлены высоким содержанием сульфатов в моче. Мешающее действие, вызванное сульфатами, можно устранить таким образом, что кальций вместе с магнием адсорбируют катионообменником и таким образом отделяют их от мешающих сопровождающих веществ. В случае применения в качестве индикатора флюоресцеин-комплексона получили весьма удовлетворительные результаты. Описанный авторами метод определения является весьма простым и быстрым, следовательно, требует очень мало времени, и может проводиться без приборов.

Prof. Dr. Erhardt Knappe
V. Böckel
Jena, Beuthenbergstrasse 11, DDR.

UNTERSUCHUNGEN ORGANISCH-CHEMISCHER VORGÄNGE MIT HILFE DER OSZILLOGRAPHISCHEN POLAROGRAPHIE, I.

AUFSPALTUNG DES LAKTONRINGES DES NARCOTINS

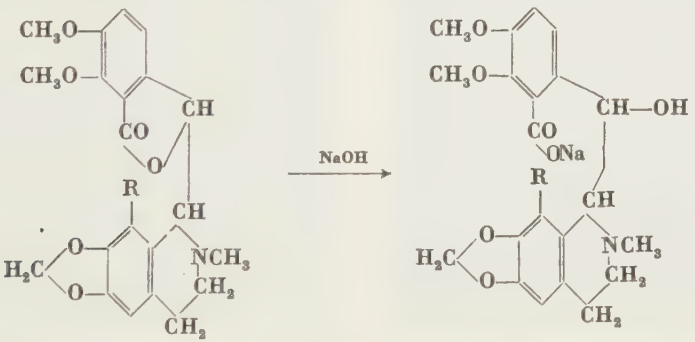
K. Molnárová und L. Molnár

(Chemisches Institut der Slowakischen Akademie der Wissenschaften, Abt. für pharmazeutische Chemie und Biochemie in Bratislava, ČSR.)

Eingegangen am 20. März 1958*

Bei der Untersuchung des oszillopolarographischen Verhaltens von Narcotin und Hydrastin bemerkten wir, daß beide Alkaloide in alkalischem Medium sofort nach Hinzufügen einer Probe in den Elektrolyten einen kleinen und einen gut definierten kathodischen Einschnitt aufweisen, der sich mit der Zeit verringert, während ein neuer Einschnitt aufzutreten beginnt [1]. Nach vier Minuten verschwinden die ursprünglichen Einschnitte vollkommen und es bleibt nur ein neuer, gut definierter ständiger Einschnitt. Das Verschwinden des Einschnittes in alkalischem Medium beobachtete auch Parrák [2].

Es ist bekannt, daß sich der Laktonring des Narcotins und Hydrastins in alkalischem Medium nach folgendem Schema öffnet :



R = H.. Hydrastin
R = OCH_3 Narcotin

der Hydroxysäure entsprechendes Salz

Wöhler [3] beobachtete, daß Narcotin bei der Alkalisierung mit Kaliumhydroxyd nur allmählich unter Aufnahme von 1 Mol KOH in Narcotinsäure übergeht. Nach Rabe und McMillian [4] verwandelt sich Narcotin durch Kochen in 1n NaOH beim Öffnen des Laktonringes in das Natriumsalz der Narcotinsäure, die nach Ansäuerung wieder in Narcotin rückverwandelt wird.

* Vorgelegt auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 14. Mai 1958.

Ähnlich gewannen auch FREUND und WILL [5], ebenfalls durch Erwärmen von Hydrastin mit konzentriertem Natriumhydroxyd unter Öffnen des Laktonringes, ein der Hydroxysäure entsprechendes Salz. MARSHALL, ROBINSON und Mitarb. [6] nahmen durch lang anhaltende Erwärmung von Narcotin und Hydrastin mit methanolischem Kaliumhydroxyd das Öffnen des Laktonringes vor.

Da wir bei unseren vorhergehenden Versuchen [1] mit einer verhältnismäßig konzentrierten Lauge (2n) und einer geringen Konzentration von Alkaloiden ($4 \cdot 10^{-4}$m) arbeiteten, setzten wir voraus, daß unter diesen Bedingungen das Öffnen des Laktonringes schon bei Zimmertemperatur auftreten und daß sich gerade dieser chemische Vorgang an dem Schirm des Oszillographen offenbaren wird. Unsere Arbeit bezweckt den Beweis dieser Annahme.

Beschreibung der Versuche

Es wurde mit folgenden Alkaloiden gearbeitet: Narcotinum hydrochloricum Merck und Hydrastinum hydrochloricum Merck, auf einem zwei-Strahlen Oszillograph 2KO-721 Siemens—Halske Zwönitz, mit einem oszillographischen Adapter eigener Konstruktion [7]. Es wurde HEYROVSKÝ's Methode des genötigten Stromes [8], die Funktion $\frac{\Delta V}{\Delta t}$ gegen V

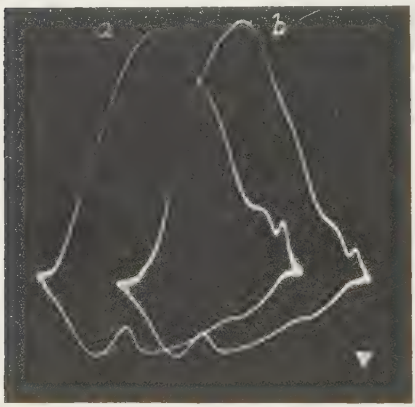


Abb. 1. Oszillogramm 1a: Narcotin in 1n LiCl nach Schließen des Laktonringes in konz $4 \cdot 10^{-4}$m
Oszillogramm 1b: Narcotin in 1n LiCl in konz. $4 \cdot 10^{-4}$m

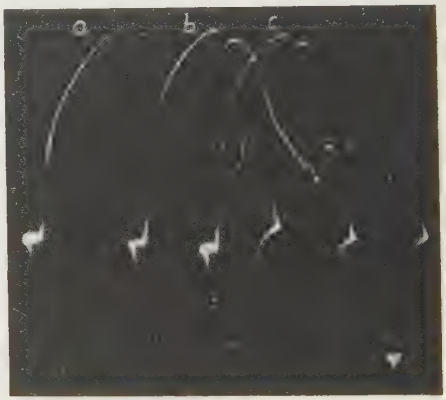


Abb. 2. Oszillogramm 2: $4 \cdot 10^{-4}$m Narcotin in 1n LiOH *a)* gleich nach Hinzufügen; *b)* nach $^1/_2$ Minute; *c)* nach 1 Minute

verwendet. Die relativen Depolarisationspotentiale sind zwecks Veranschaulichung durch die Spannung der Depolarisation in Volt gegenüber dem Hg-Boden im Potentialausmaß 0 bis —1,8 V ausgedrückt. Die verwendete Kapillare hatte den inneren Durchmesser von 0,05 mm und t: 3 sek. bei h: 75 cm. Als strömende Elektrode haben wir den HEYROVSKÝ Typ [8] in der Modifikation von PROSZT—GYŐRBIRÓ verwendet [9]. Die primären Kurven wurden nach der KALVODA-Methode [10] in unserer Modifikation mit der RC Phasenbrücke gemessen. Die pH-Werte der Pufferlösungen wurden mit dem kompensationselektronischen pH-Messer Metrohm 142E mit Glaselektrode gegen gesättigte Kalomelelektroden gemessen. Als Elek-

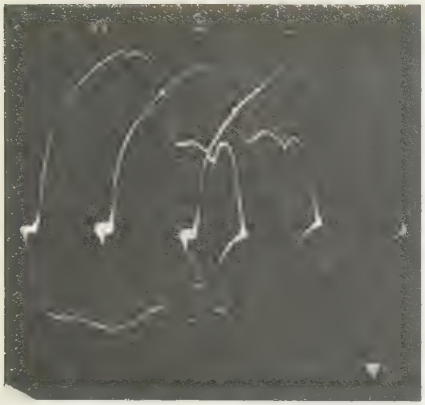


Abb. 3. Oszillogramm 3: $4 \cdot 10^{-4}$m Narcotin in 1n LiOH *a)* nach $1\,^1/_2$ Minuten; *b)* nach 2 Minuten; *c)* nach 3 Minuten

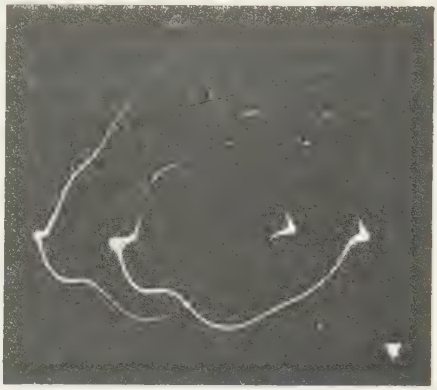


Abb. 4. Oszillogramm 4a: Li-Salz der Narcotinsäure, gewonnen durch Öffnen des Laktonringes in konz. $4 \cdot 10^{-4}$m in 1n LiCl
Oszillogramm 4b: Isoliertes Salz der Narcotinsäure in 1n LiCl

Abb. 5. Oszillogramm 5a: Na-Salz der Narcotinsäure, gewonnen durch Öffnen des Laktonringes in einem 1n LiOH Elektrolyten in konz. $4 \cdot 10^{-4}$m
Oszillogramm 5b: Isoliertes Na-Salz der Narcotinsäure in 1n LiOH in konz. $4 \cdot 10^{-4}$m

Abb. 6. Oszillogramm 6a: Na-Salz der Narcotinsäure nach Öffnen des Laktonringes in 2n NaOH in konz. $4 \cdot 10^{-4}$m
Oszillogram 6b: Isoliertes Na-Salz der Narcotinsäure in 2n NaOH in konz. $4 \cdot 10^{-4}$m

trolyt wurde 1n LiOH, 2n NaOH, 1n LiCl, 1n Na_2SO_4 verwendet. Die Hydrochloride der Alkaloide wurden in destilliertem Wasser in Konz. 10^{-2}m, Basen in 96% Äthanol gelöst.

Narcotin gibt im 1n LiCl-Elektrolyten auf Quecksilbertropfelektrode einen gut definierten kathodischen Einschnitt bei —1,70 V, eine sattelförmige Vertiefung bei —1,45 V und einen anodischen Einschnitt bei —0,75 V (Osz. 1b). In alkalischem Medium zeigt Narcotin, ein besonderes Verhalten. Um dies zu erklären, wurden zu 10 ml LiOH 0,4 ml 10^{-2}m Narcotinbasenlösung in Äthanol unmittelbar in das Elektrolytgefäß beigefügt. Wenn man eine wäßrige

Lösung von Narcotinhydrochlorid zu einen Elektrolyt fügt, erscheint ein gut definierter kathodischer Einschnitt bei —1,55 V und ein kleiner Einschnitt bei —0,80 V. Der anodische Einschnitt liegt bei —0,50 V (Osz. 2a). Die Einschnitte verkleinern sich allmählich (Osz. 2b und 2c) und nach 1 Minute beginnt sich ein neuer Einschnitt zu zeigen (Osz. 3a und 3b). Endlich verschwinden nach etwa 3—4 Minuten die ursprünglichen Einschnitte vollkommen und es bleibt nur der neue Einschnitt bei —1,20 V (Oszt. 3c und 5a), der konstant ist. Diese Reaktion vollzieht sich sowohl an der Quecksilbertropfelektrode als auch an der strömenden Elektrode und an der primären Kurve. Die Versuche wurden auch so wiederholt, daß die Lösung im Erlenmeyerkolben hergestellt und nach 10 Minuten Stehen erst knapp vor dem Messen in das elektrolytische Gefäß gegossen wurde. Auf diese Weise wollten wir den Einfluß der elektrochemischen Reaktionen ausschalten. Die Endergebnisse stimmten mit den aus dem vorangehend angegebenen Versuch überein. In Abb. 7 veranschaulicht die Kurve *A* das

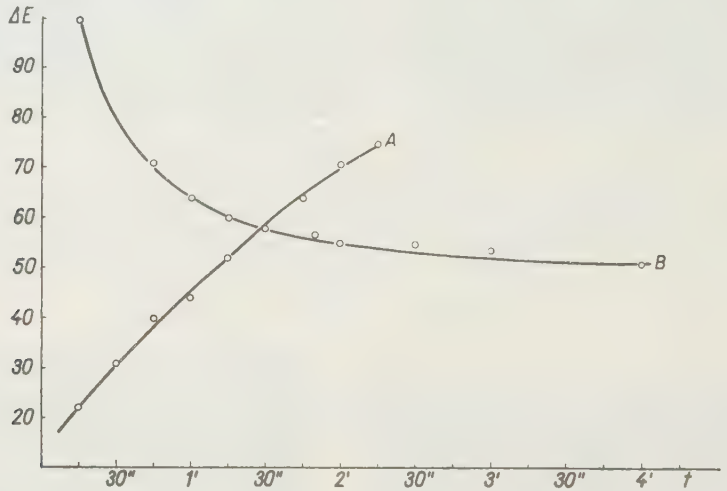


Abb. 7. $4 \cdot 10^{-4}$m Narcotin in 1n LiOH *a)* Abnehmen des Narcotin-Einschnittes; *b)* Entstehen des Li-Salzes der Narcotinsäure.
Die Tiefe des Einschnittes ΔE ist als Funktion der Zeit t ausgedrückt

Abnehmen des primären Einschnittes und die Kurve *B* das Auftreten des sekundären ständigen Einschnittes in der Zeitfunktion bei 20° C in 1n LiOH. Diese Reaktion wurde noch in einer gemischten Elektrolytlösung LiOH—LiCl mit pH 12,85 beobachtet. Bei niedrigen pH-Werten, z. B. 12—11 oder 10, verschwindet der primäre Einschnitt, der sekundäre ist nur gering.

Die beschriebene Reaktion erklären wir mit dem Öffnen des Laktonringes, wobei wir die primären Einschnitte der Reduktion des Laktonringes des Narcotins und den Einschnitt bei — 1,20 V dem Li-Salz der Narcotinsäure zuschreiben.

Um das Verhalten des Salzes der Narcotinsäure in neutralen Elektrolyten verfolgen zu können, wurde der Laktonring des Narcotins in 1n LiOH (Konzentration des Narkotins $4 \cdot 10^{-4}$m) geöffnet. Die Lösung wurde stehen gelassen, bis sie sich vollkommen klärte, und nach Neutralisierung mit HCl auf pH 7,05 entstand ein LiCl-Elektrolyt, in dem wir einen gut definierten Einschnitt bei —1,30 V (Osz. 4a) erhielten, der sich vollkommen vom Oszillogramm des Narcotins in 1n LiCl (Osz. 1b) unterschied. Aus diesem Experiment ergibt sich, daß es sich um eine andere Verbindung handelt, die in der alkalischen Lösung entstand und sich in einem neutralen Elektrolyten ganz anders verhält als das ursprüngliche Alkaloid. Um die Richtigkeit unserer Annahme, daß es sich hier um ein Salz der Narcotinsäure handle zu beweisen, wurde das isolierte Na-Salz der Narcotinsäure einer oszillographischen Analyse unterzogen. Diese Verbindung gibt in 1n LiOH einen Einschnitt bei —1,2 V (Osz. 5b), der mit dem Oszillogramm 5a und 3c identisch ist. In 1n LiCl gibt diese Verbindung einen Einschnitt bei —1,3 V (Osz. 4b), der mit dem Oszillogramm 4a identisch ist. Der in 2n NaOH gewonnene tiefe Einschnitt liegt bei —1,35 V und der kleine Einschnitt bei —1,65 V (Osz. 6b). In 1n Na_2SO_4 hat der tiefe Einschnitt einen Wert von —1,5 V. In 2n NaOH verhält sich Narcotin ähnlich wie in LiOH.

Bei Einwirkung von konzentriertem Natriumhydroxyd (5n) entstehen weitere Einschnitte, die wir nicht näher untersuchten; wir setzen voraus, daß sie den Spaltprodukten des Narcotins entsprechen.

Im nachfolgend beschriebenen Versuch wollten wir beweisen, daß der Laktonring in saurem Medium geschlossen werden kann, wie dies RABE und MCMILLIAN beschreiben. Zu 10 ml 1n LiOH haben wir in einem kleinen Kolben 1 ml 10^{-2}m konz. Narcotinhydrochloridlösung hinzugefügt und stehen gelassen, bis sich der Niederschlag auflöste und alles Narcotin in das Salz der Hydroxysäure übergegangen war. Das vollkommene Öffnen des Ringes haben wir oszillographisch kontrolliert. Dann fügten wir der Lösung 2 ml konz. Salzsäure zu und ließen eine halbe Stunde stehen, um das Schließen des Laktonringes zu erreichen. Die Lösung haben wir mit LiOH auf pH 7,0 neutralisiert. Auf dem (Osz. 1a) Oszillogramm erhielten wir dasselbe Ergebnis, das Narcotin in 1n LiCl (Osz. 1b) aufweist. Auf gleiche Weise führten wir den Versuch in 2n NaOH durch. Zwecks Kontrolle haben wir auch mit isoliertem Na-Salz der Narcotinsäure gearbeitet, dessen wäßrige Lösung wir zu 1n HCl fügten; der Laktonring schloß sich und das nach der Neutralisierung mit 1n LiOH gewonnene Oszillogramm stand in Einklang mit dem obengenannten Oszillogramm 1. Weiters verfolgten wir den Einfluß der Azidität auf die Schließung des Laktonringes. Wir stellten fest, daß sich der Laktonring bei pH 5 bis pH 2 im Verlaufe von zwei Stunden nicht schließt, sondern daß es in 1n Salzsäure erst in einer halben Stunde zum vollkommenen Schließen des Ringes kommt.

Hydrastin verhält sich ähnlich wie Narcotin. In 1n LiOH wird die Lösung sofort nach Zugabe von Hydrastin trüb und gibt bei —1,50 V Einschnitte, einen kleinen kathodischen Einschnitt bei —0,80 V und einen anodischen Einschnitt bei —0,60 V. Nach drei Minuten entsteht ein dauernder Einschnitt bei —1,10 V und nach Neutralisierung mit Salzsäure ein Einschnitt bei —1,25 V, der dem Lithium-Salz der Hydroxysäure entspricht. Nach Schließen des Laktonringes erhalten wir dem Hydrastin entsprechende Einschnitte.

Diskussion

Das besondere Verhalten von Narcotin und Hydrastin in alkalischen Elektrolyten klärten wir durch das Öffnen des Laktonringes. Zum Beweis dieser Behauptung haben wir das isolierte Na-Salz der Narcotinsäure einer oszillopolarographischen Analyse unterzogen. Oszillopolarographisch stellten wir fest, daß Narcotin in alkalischen Elektrolyten anfangs einen Einschnitt gibt, der innerhalb 3—4 Min. vollkommen verschwindet; bei gleichzeitigem Öffnen des Laktonringes entsteht ein neuer Einschnitt, der dem entstandenen Salz der Narcotinsäure entspricht. Als Beweis hiefür dient, daß Narcotin bei Stehen in alkalischem Medium dieselben Einschnitte ergibt wie das isolierte Salz der Narcotinsäure in allen Elektrolyten. Wenn die Lösung der Hydroxysäure auf die Azidität 1n angesäuert wird, schließt sich der Laktonring im Verlaufe einer halben Stunde und man gewinnt ein, dem Alkaloid entsprechendes Oszillogramm.

Der Laktonring des Narcotins und das Salz der Hydroxysäure sind in den verwendeten Elektrolyten, gemäß den Erfahrung der Polarographie, nicht reduzierbar. Der Ursprung ihrer oszillographischen Aktivität wurde nicht eindeutig festgestellt, man kann aber voraussetzen, daß es sich um eine Reduktion des Laktonringes handelt. Mit Rücksicht darauf, daß sich alle Versuche auch an der strömenden Elektrode und an der primären Kurve reproduzieren lassen, nehmen wir an, daß es sich hier nicht um typische Artefakten handelt.

Die Autoren danken Dr. Š. BAUER für seine Mitarbeit und Herstellung des Na-Salzes des Narcotins. An den Experimentalarbeiten beteiligte sich EVA DOMKOVÁ.

ZUSAMMENFASSUNG

Nachdem festgestellt wurde, daß Narcotin und Hydrastin in alkalischen Elektrolyten ein ungewöhnliches Verhalten zeigen, nahmen Verfasser an, daß diese Stoffe einer chemischen Veränderung unterliegen. Sie setzen das Öffnen des Laktonringes voraus. Durch Analyse des isolierten Salzes der Narkotinsäure ließ sich beweisen, daß es sich durch Öffnen des Laktonringes tatsächlich um eine konstitutionelle Veränderung handelt. Die Depolarisationspotentiale des Narcotins, Hydrastins und der Salze ihrer Hydroxysäuren in verschiedenen Elektrolyten an der Quecksilberelektrode werden beschrieben. In der graphischen Darstellung ist die Zeitabhängigkeit des Öffnens des Laktonringes ausgedrückt, die mittels oszillographischer Polarographie verfolgt wurde.

Die Versuche lassen sich auch an der strömenden Elektrode und an der primären Kurve reproduzieren und die Ergebnisse stimmen mit den, an der Quecksilbertropfelektrode gewonnenen, überein.

LITERATUR

1. L. Molnár, K. Molnárová: Vorgelegt auf der III. Pharm. Konferenz Tatranská Lomnica, ČSR, 6. Mai 1057.
2. V. Parrák: Pharmazie **11,** 205 (1956).
3. F. Wöhler: Ann. **50,** 25 (1844).
4. P. Rabe, A. McMillian: Ann. **377,** 223 (1910).
5. M. Freund, W. Will: Ber. **19,** 2801 (1886).
6. M. A. Marshall, F. L. Pyman, R. Robinson: J. chem. Soc. **1934,** 1315.
7. L. Molnár, K. Molnárová: Chem. zvesti **10,** 227 (1956).
8. J. Heyrovský, J. Forejt: Z. Phys. chem. **193,** 77 (1943).
9. J. Proszt, K. Győrbíró: Anal. Chim. Acta. **15,** 585 (1956).
10. R. Kalvoda, J. Macků: Chem. Listy **49,** 1565 (1955).

INVESTIGATION OF PROCESSES IN ORGANIC CHEMISTRY WITH THE USE OF OSCILLOGRAPHIC POLAROGRAPHY, I.

Cleavage of the lactone ring of narcotene

K. MOLNÁROVÁ and L. MOLNÁR

(Department of Pharmaceutical Chemistry and Biochemistry, Institute for Chemistry of the Slowak Academy of Sciences, Bratislava, ČSR)

Summary

On observing the anomalous behaviour of narcotene and hydrastine in alkaline electrolytes, the authors presumed the occurrence of chemical alterations in these compounds, namely the cleavage of the lactone ring. The analysis of the isolated salts of narcotic acid pointed out that actually a structural change took place, due to the cleavage of the lactone ring. Values of depolarization potential of narcotene, hydrastine and of the salts of their hydroxy acids in various electrolytes on the mercury electrode are given by the authors. The cleavage of the lactone ring was plotted against time, on the basis of data established by oscillographic polarography.

It was found that the experiments could also be reproduced with a streaming electrode and with the primary curve, and that the obtained results are in accordance with the values established by the dropping mercury electrode.

ИССЛЕДОВАНИЕ ОРГАНО-ХИМИЧЕСКИХ ПРОЦЕССОВ ПУТЕМ ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ, I.

Расщепление лактонового кольца наркотина.

К. МОЛНАРОВА и Л. МОЛНАР

(Отделение фармацевтической химии и биохимии Химического института Словацкой Академии Наук, в Братиславе, Чехословакия)

Р е з ю м е

После установления того, что наркотин и гидрастин в щелочных электролитах ведут себя необычно, авторы предполагали, что в этих соединениях происходят химические изменения. Предполагали, что происходит расщепление лактонового кольца. Анализ изолированных солей наркотиновой кислоты показал, что вследствие расщепления лактонового кольца действительно имеет место изменение строения. Авторы приводят деполяризационные потенциалы наркотина, гидрастина и солей их гидроксикислот в различных электролитах, на ртутном электроде. Графически изображают расщепление лактонового кольца в зависимости от времени, что установили с помощью осциллографической полярографии.

Опыты воспроизводимы как на струйчатом электроде, так и на первичной кривой, а полученные результаты находятся в согласии с данными, полученными на капельном ртутном электроде.

Klára Molnárová
Ladislav Molnár
Bratislava, Mlynské Nivy č. 37, ČSR.

DIE EINFLÜSSE DER SPEKTRALKOHLEN AUF DIE SPEKTRALANALYSE

H. H. Rüssmann

(Ringsdorff-Werke G. m. b. H., Bad Godesberg-Mehlem, DBR)

Eingegangen am 27. Mai 1958*

Bei der Spektralanalyse werden in fast allen Fällen Spektralkohlen als Hilfselektroden oder Gegenelektroden verwandt, und es hat die Erfahrung gezeigt, daß zu den verschiedensten Schwierigkeiten, die aus der Analyse selber kommen, auch noch Einflüsse hinzukommen, die von seiten der Spektralkohlen herrühren. Man ist sich leider häufig dieser Einflüsse nicht bewußt, und so wundert man sich des öfteren, daß bei der Aufstellung von Analysenprogrammen diese doch sehr gravierenden Einflüsse nicht berücksichtigt werden. Ich habe an verschiedenen anderen Stellen schon einmal herausgestellt [1, 2, 3, 4], daß man die Spektralkohlen, die heute handelsüblich überall auf dem Weltmarkt anzutreffen sind, in zwei große Gruppen einteilen kann, und zwar in

Gruppe 1 : Spektralkohlen mit einem spezifisch elektrischen Widerstand unter 1750 Mikro-Ohm · cm,

Gruppe 2 : Spektralkohlen mit einem spezifisch elektrischen Widerstand über 4500 Mikro-Ohm · cm.

Ich will nicht auf die einzelnen strukturellen und sonstigen Unterschiede dieser beiden Gruppen eingehen, dazu reicht die Zeit nicht. Ich möchte Ihnen aber als typische Vertreter dieser beiden Gruppen die beiden Spektralkohle-Qualitäten meiner Firma, den Ringsdorff-Werken GmbH, Bad Godesberg-Mehlem, anhand der Tabelle I vorstellen, und zwar für die erwähnte Gruppe 1 die Qualität »RW I« und für Gruppe 2 die Qualität »RW II«.

Wir sehen an dieser Tabelle, daß sich diese beiden Spektralkohle-Qualitäten unterscheiden nicht nur hinsichtlich der spezifisch elektrischen Widerstände, sondern auch in allen anderen physikalischen Eigenschaften, wobei mir auf Grund meiner verschiedenen Versuche vor allem die Unterschiede in der Wärmeleitfähigkeit besonders bedeutend sind, die ja nach dem Gesetz von Wiedemann—Franz—Lorenz sich umgekehrt proportional zum spezifisch elektrischen Widerstand verhalten. Die Wärmeleitfähigkeit und deren

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 13. Mai 1958.

Tabelle I

Qualitäten	RW 0	RW I	RW I extra	RW II	RW III	RW III extra
Kristall-Struktur ausgeprägt in Kristall-Richtung	a b c (Graphit)	a b c (Graphit)	a b c (Graphit)	a b (Kohle)	a b c (Graphit)	a b c (Graphit)
Korn	fein	bis 6,35 mm ∅ fein, über 6,35 mm ∅ grober	fein	fein	bis 6,35 mm ∅ fein, über 6,35 mm ∅ grober	fein
Saugfähigkeit	gering	gering	gering	groß	gering	gering
Bearbeitbarkeit	gut	gut	sehr gut	bedingt	gut	sehr gut
Dichte in g/cm³	1,60	1,57	1,75	1,50	1,53	1,78
Shore — Härte	35	25	30	50	27	33
Bruchfestigkeit in kg/cm²	375	250	400	200	350	400
Spez. elektr. Widerstand in Mikro-Ohm · cm	800	800	850	5500	750	800
Wärmeleitfähigkeit	hoch	hoch	hoch	niedrig	hoch	hoch
Aschegehalt in %	0,0001	0,0001	0,0001	0,0005	0,008	0,008
Fremdgehalte:						
a) Verunreinigung	—	B	B	B	B	B
b) Spuren von	Mg, Si	Mg? Si? Ti?	Mg? Si?	Ca, Si, Ti, V, Mg?	Ca, Mg, Si, Ti, V, Fe? Cu?	Ca, Mg, Si, Ti, V

Berücksichtigung dürfte das α und ω bei den verschiedensten spektralanalytischen Problemen sein.

Ich darf hier ein Beispiel erwähnen. Es ist z. B. nicht möglich, einen Wechselstrombogen zum Zünden zu bringen mit Spektralkohlen der Gruppe 1, also mit «RW I», während man einen solchen Bogen mit Spektralkohlen der Gruppe 2, also «RW II», sehr wohl zum Zünden bekommt. Im ersten Falle ist die Wärmeleitfähigkeit der Elektroden sechsmal größer als im zweiten Falle, d. h., es wird dem Bogen in der Zeiteinheit durch die Wärmeleitung so viel Energie fortgeführt, daß die Energie nicht mehr ausreicht, um bei einer Frequenz von 50 Hz das Bogenplasma aufbauen zu können. Man ist daher gezwungen, bei der Verwendung graphitischer Elektroden der Gruppe 1 einen Wechselstrom-Dauerbogen mit Hochfrequenz zu zünden und den Dauerbogen mit dieser Hochfrequenz zu überlagern, damit der Bogen nicht zusammenbricht. Ich könnte noch eine ganze Reihe von Beispielen in dieser Hinsicht aufführen, es möge dieses typische Beispiel genügen.

Drei hervorstechende Einflüsse der Spektralkohlen möchte ich im Rahmen dieses Kurzreferates aber erwähnen.

Da ist zunächst der Einfluß der Spektralkohle-Typen auf die Temperatur des Gleichstrombogens. Im letzten Jahr habe ich nach den verschiedensten

Methoden versucht, die Temperatur des Plasmas eines Gleichstrombogens zu messen, und zwar sowohl bei der Verwendung von Spektralkohlen der Gruppe 1 («RW I»)als auch bei Elektroden der Gruppe 2 («RW II»). Ich habe zunächst die von HEGEMANN und VON SYBEL [5] in Anlehnung an die Arbeiten von ORNSTEIN und BRINKMANN [6] veröffentlichte Methode der Temperaturmessung der Bogentemperatur mit Hilfe des Intensitäts-Verhältnisses zweier Mg-Linien benutzt. Diese Messungen beruhen auf der Tatsache, daß die Intensität der angewandten Strahlung bei Erhöhung der Temperatur ihr Maximum mehr und mehr in das kurzwellige Gebiet gemäß $E = h \cdot \nu$ verlagert, wobei $E = f(T)$. Mit Hilfe der Boltzmann-Formel kann man nun die Temperatur

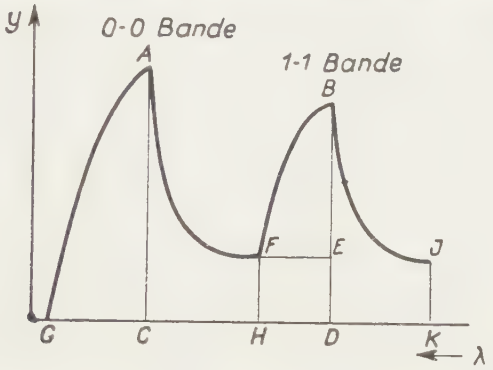


Abb. 1. HBJK/GAFH = Oberflächenverhältnis
BD/AC = Profilhöhenverhältnis
BE/AC = reduziertes Profilhöhenverhältnis

des Bogengases aus den Intensitäts-Verhältnissen von Spektral-Linien bestimmen, deren Übergangswahrscheinlichkeiten bekannt sind.

Leider, oder wegen der Reinheit der Spektralkohlen glücklicherweise, enthalten die Spektralkohlen keine Spuren von Mg, sodaß man die Mg-Linien nicht zur Anregung bringt und daher auch einen Intensitäts-Vergleich verschiedener Mg-Linien nicht durchführen kann. Es mußte daher auf die an und für sich viel zu wenig bekannte Methode der Temperaturmessung mit Hilfe des Intensitäts-Profils der CN-Banden zurückgegriffen werden, die in Anlehnung an Arbeiten von BRINKMANN [7] und von SMIT [8, 9] sehr ausführlich dargestellt wurden und zwar hat SMIT gezeigt, wie das Intensitäts-Verhältnis von Banden mit nicht aufgelöster Rotations-Struktur zur Bestimmung von Bogentemperaturen herangezogen werden kann. Es beruht dieses Verfahren praktisch auf den gleichen theoretischen Voraussetzungen der eben angeführten Methode, nur wird hier nicht das Intensitäts-Verhältnis zweier Atom-Linien, sondern das Verhältnis zweier Banden ausgenutzt. Abb. 1 zeigt schematisch den Gang dieser Methode, die ich aus Zeitmangel jedoch hier nicht erörtern kann.

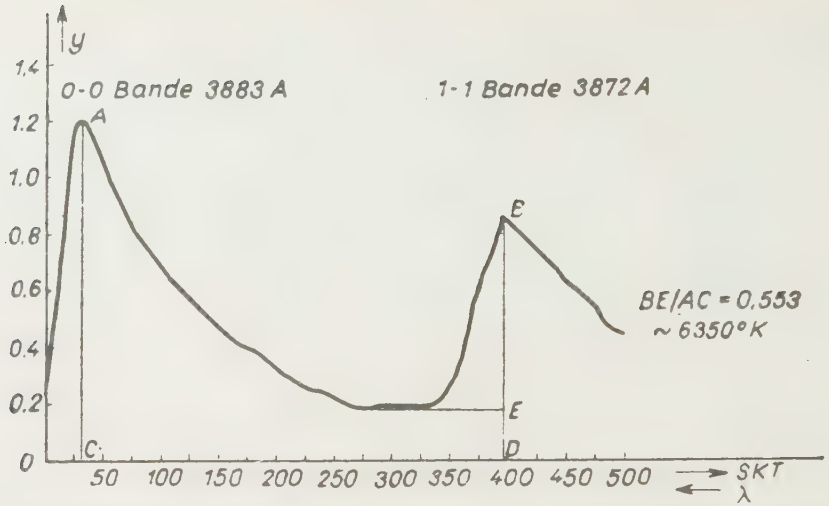


Abb. 2. Intensitätsprofil der CN-Banden 0—0 und 1—1 bei 3883 Å bzw. 3872 Å für RW I

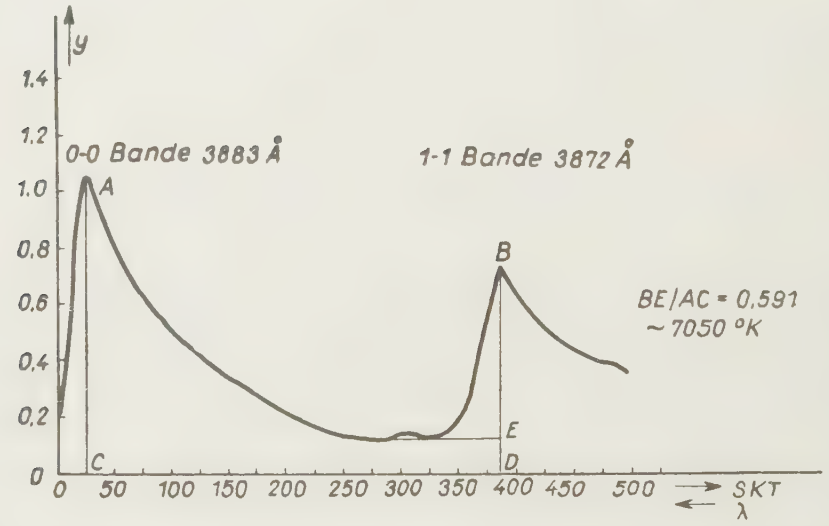


Abb. 3. Intensitätsprofil der CN-Banden 0—0 und 1—1 bei 3883 Å bzw. 3872 Å für RW II

Abb. 2 und 3 zeigen das Ergebnis der Temperaturmessung nach mehrfachen Aufnahmen mit (nach Mittelung) stets gleichen Werte.

Die Auswertung dieser beiden Kurven ergab, daß die Temperaturen eines Gleichstrom-Dauerbogens mit 110 V, 10 A Zündstrom und 8 A Brennstrom folgende Temperatur-Unterschiede brachten:

Tabelle II

Kathode	*Anode*	*T* (°K)
RW I	RW I	6350 ±65
RW II	RW II	7050 ±70
RW I	RW II	6880 ±70
RW II	RW I	6980 ±70

Es läßt sich hieraus exakt der Einfluß der Wärmeleitfähigkeit ablesen. Bei Schaltung der Elektrode mit geringerer Wärmeleitfähigkeit (»RW II«) als Kathode wird die Temperatur der Lichtbogensäule höher als bei Schaltung der Elektrode mit hoher Wärmeleitfähigkeit (»RW I«) als Kathode. Wir haben also in Abhängigkeit vom spezifisch elektrischen Widerstand (und damit in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit) bei den beiden Gruppen von Spektralkohlen bei gleicher Anregungs-Energie eine Temperaturdifferenz von

$$\Delta T = 700^\circ \text{ K} \pm 130^\circ \text{ K}$$

Als nächstes Beispiel für den Einfluß der Spektralkohlen-Typen auf die Spektralanalyse sei der Einfluß auf den Abbrand des Gleichstrombogens bei Anwesenheit von Elementen mit niedriger Ionisations-Spannung hingewiesen.

Bei der Spektralanalyse mit Hilfe von Spektralkohlen im Gleichstrombogen wird häufig beobachtet, daß bei Anwesenheit von Elementen mit niedriger Ionisations-Spannung (z. B. Alkali) der Bogen an den Elektroden wandert und oft mehrere Millimeter seitlich an den Elektroden hoch- bzw. herunterklettert bei gleichzeitigem Anstieg von U und Abfallen von I. Diese Erscheinung tritt jedoch nur auf bei Spektralkohlen der Gruppe 1, nicht aber bei Spektralkohlen der Gruppe 2. Die Tatsache, daß die Erscheinung des Kletterns der Gleichstrombögen bei Anregung von Alkali nur bei einer der beiden Gruppen von Spektralkohlen auftritt, läßt auf einen Einfluß des Elektroden-Materials schließen. Ich kann hier nur die Ergebnisse von Versuchen berichten und zeige unten in der Tabelle III das Ergebnis von Versuchen, wobei ein Gleichstrombogen mit 110 V, 10 A Zündstrom und 8—8,5 A Brennstrom gefahren wurde, und zwar mit Spektralkohlen »RW I« und »RW II«, wobei jeweils einer Elektrode Alkali zugesetzt war.

Man sieht sehr deutlich, daß das Klettern immer dann auftrat, wenn der Bogen entweder nur zwischen Elektroden der Gruppe 1 brannte und niemals bei Elektroden der Gruppe 2. Abhängig ist auch noch die Schaltung des Bogens. Wenn bei gemischter Paarung »RW I«/»RW II« die Kohlen mit niedriger Wärmeleitfähigkeit, also »RW II« als Kathode geschaltet war, trat das Klettern auch nicht auf. Man kann also das Klettern eines Gleichstrombogens bei Anwesenheit von Alkali verhindern, indem man Elektroden mit niedriger Wärmeleitfähigkeit benutzt, oder aber die Wärmeleitfähigkeit von »RW I«-

Tabelle III

Oben	Polung	Unten	Polung	Klettern?	
				ja	nein
RW I	−	RW I + Alkali	+	×	−
RW I	+	RW I + Alkali	−	×	−
RW I + Alkali	−	RW I	+	×	−
RW I + Alkali	+	RW I	−	×	−
RW II	−	RW I + Alkali	+	−	×
RW II	+	RW I + Alkali	−	×	−
RW I + Alkali	−	RW II	+	×	−
RW I + Alkali	+	RW II	−	−	×
RW I	−	RW II + Alkali	+	×	−
RW I	+	RW II + Alkali	−	−	×
RW II + Alkali	−	RW I	+	−	×
RW II + Alkali	+	RW I	−	−	×
RW II	−	RW II + Alkali	+	−	×
RW II	+	RW II + Alkali	−	−	×
RW II + Alkali	−	RW II	+	−	×
RW II + Alkali	+	RW II	−	−	×

Elektroden künstlich erniedrigt durch Hinterdrehen der Stirnflächen, wie man das z. B. gemacht hat bei den Formen »Ringsdorff 8« und »Ringsdorff 9« bei der Verwendung als Gegenelektroden (siehe Abb. 4 und 5).

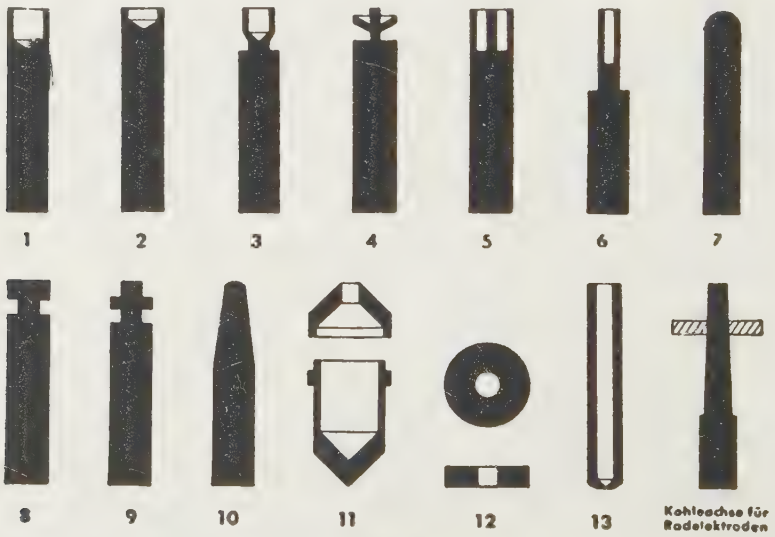


Abb. 4

Wir haben also eine Erniedrigung der Wärmeleitfähigkeit durch künstliche Erhöhung des elektrischen Widerstandes. Es tritt in der Tat bei der Verwendung der Formen »Ringsdorff 8« und »Ringsdorff 9« als Gegenelektroden das Klettern des Bogens nicht auf. Man kann also für die Praxis festhalten, daß der Klettereffekt bei Anregung von Alkali im Gleichstrombogen mit Spektralkohlen der Gruppe 1 nahezu verhindert werden kann, wenn die Träger-Elektrode aus Gruppe 1 kathodisch geschaltet wird und als Gegenelektroden Spektralkohlen mit höherem Widerstand (»RW II« oder »RW I« mit starker Einschnürung hinter der Stirnfläche) Verwendung finden.

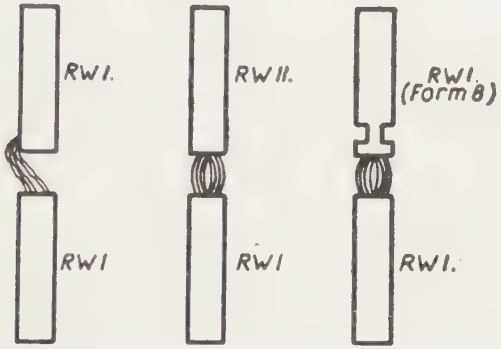


Abb. 5. Verhinderung des »Kletterns« der Gleichstrombögen bei Anregung von Elementen mit niedriger Ionisationsspannung

Die theoretische Deutung dieses Effekts kann ich aus Zeitmangel hier nicht schildern, er erfordert eine ganze Reihe theoretischer und formalistischer Überlegungen. Ich verweise aber auf eine demnächst erscheinende Veröffentlichung [4].

Sehr große Einflüsse haben die verschiedenen Spektralkohle-Typen auf die Lösungsanalysen. Bekanntlich beruht die Methode der Lösungsanalyse nach Scheibe und Rivas [10, 11, 12] auf der Verwendung von Spektralkohlen, auf die die zu analysierende Lösung aufgebracht wird, um dann im Funken oder im Lichtbogen zur Anregung gebracht zu werden. Je nach der Porosität der Elektrode wird die Flüssigkeit mit den in ihr enthaltenen Ionen ins Innere der Elektrode eingesaugt. Diese Adsorption der Lösung hängt von der Porosität der Spektralkohlen ab, die wiederum von der Größe der Kristallite und der Größe des Korns abhängt. Es hängt die Größe der Oberfläche, die für die Porosität und daher die Adsorption verantwortlich ist, wesentlich von der bei der Graphitierung erreichten Struktur (sowohl von der Größe der Graphitkristalle als auch von der Korngröße) ab. Je größer die Graphitkristalle sind, um so kleiner ist die Oberfläche im Raumteil, zugleich nimmt damit aber auch die Porosität der Elektrode ab.

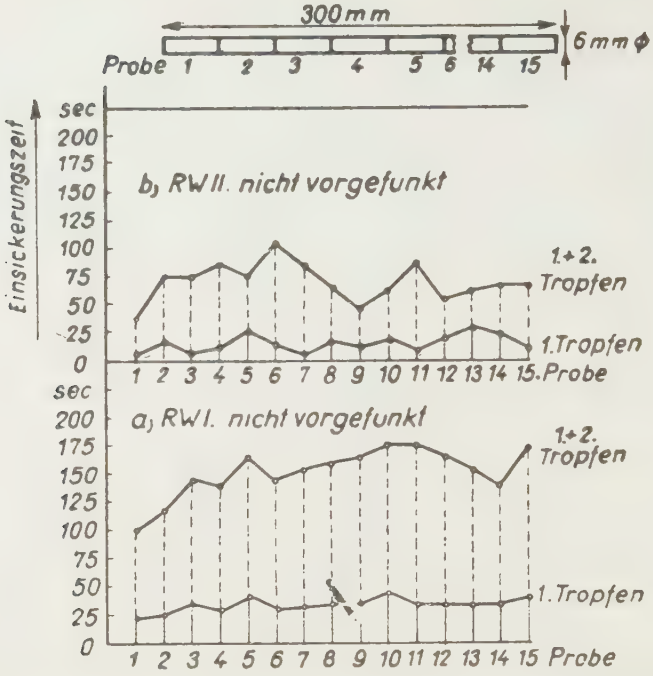


Abb. 6. Einsickerungszeiten für 2 Tropfen in Abhängigkeit von der Lage der Kohle 6∅ × 20 mm im Stab 6∅ × 300 mm

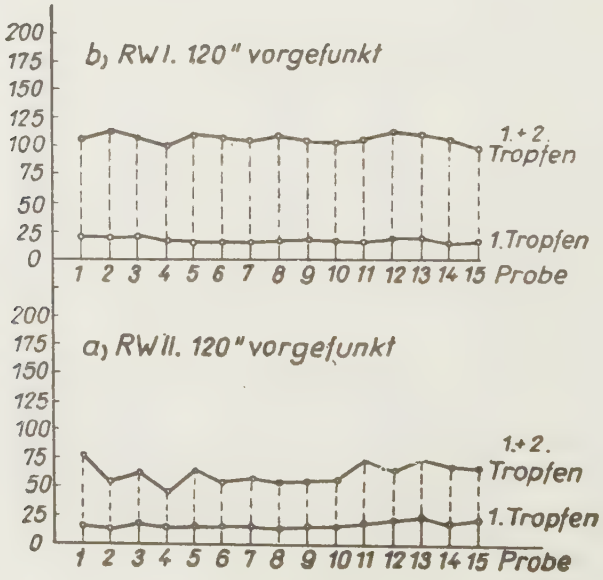


Abb. 7

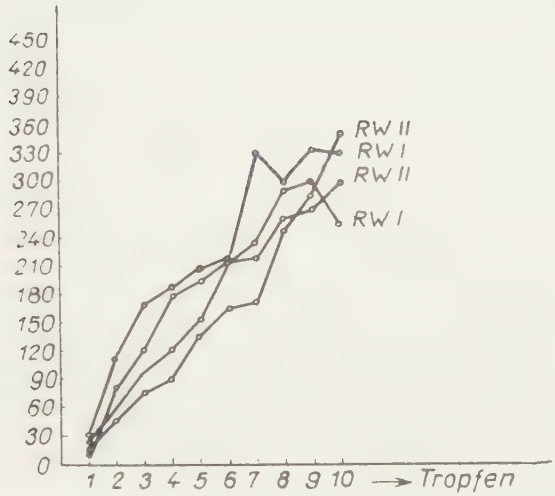


Abb. 8. Einsickerungszeiten für 10 Tropfen bei je 2 RW I und RW II 6∅ × 30 mm (Zeiten jeweils für den 1. bis 10. Tropfen)
Kohlen nicht vorgefunkt
kein Unterschied zwischen RW I und RW II

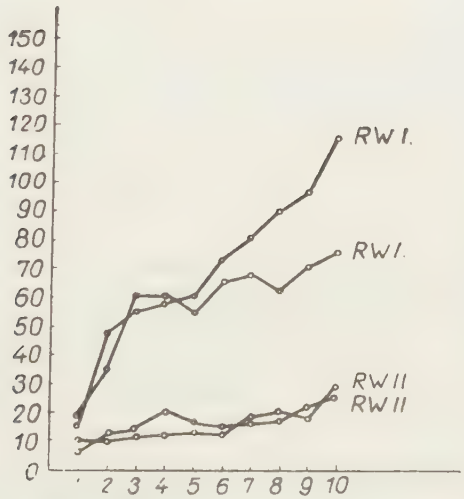


Abb. 9. Einsickerungszeiten für 10 Tropfen bei je 2 RW I und RW II 6∅ × 30 mm (Zeiten jeweils für den 1. bis 10. Tropfen)
Kohlen 120″ vorgefunkt
größere Einsickerungs-Geschwindigkeit
merkliche Unterschiede zwischen RW I und RW II

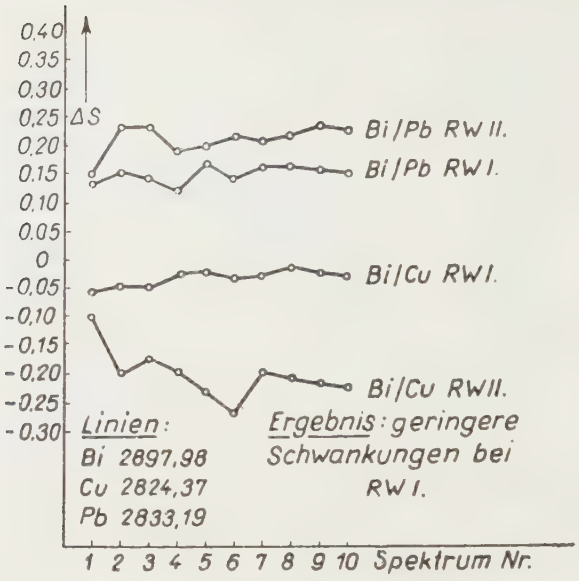


Abb. 10. Schwankungen der Δ S-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

Elektroden: RW I und RW II 6Ø × 20 mm
Vorbehandlung: plangeschliffen, nicht vorgefunkt
Tropfenzahl: 6

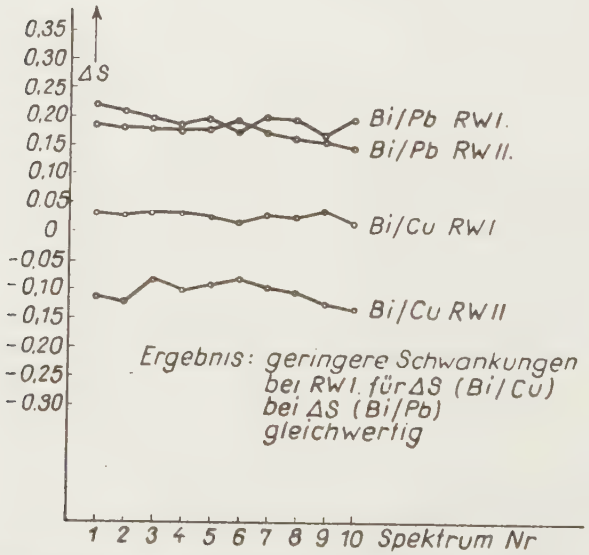


Abb. 11. Schwankungen der Δ S-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

Elektroden: RW I und RW II 6Ø × 20 mm
Vorbehandlung: plangeschliffen, nicht vorgefunkt
Tropfenzahl: 2

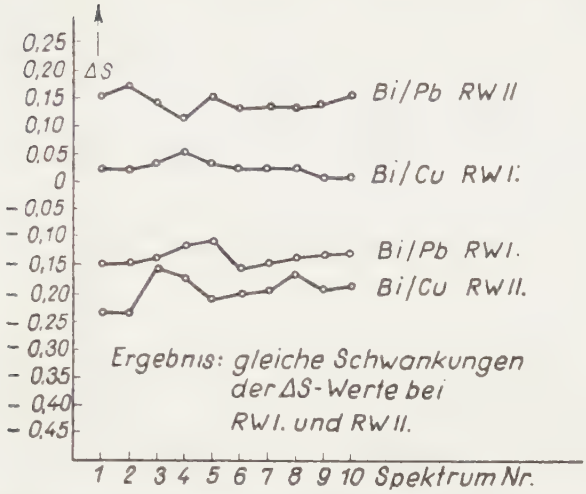


Abb. 12. Schwankungen der Δ S-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

Elektroden: RW I und RW II 6Ø × 20 mm
Vorbehandlung: plangeschliffen, nicht vorgefunkt
Tropfenzahl: Elektrode 180 Sekunden lang in die Lösung 3 mm tief eingetaucht

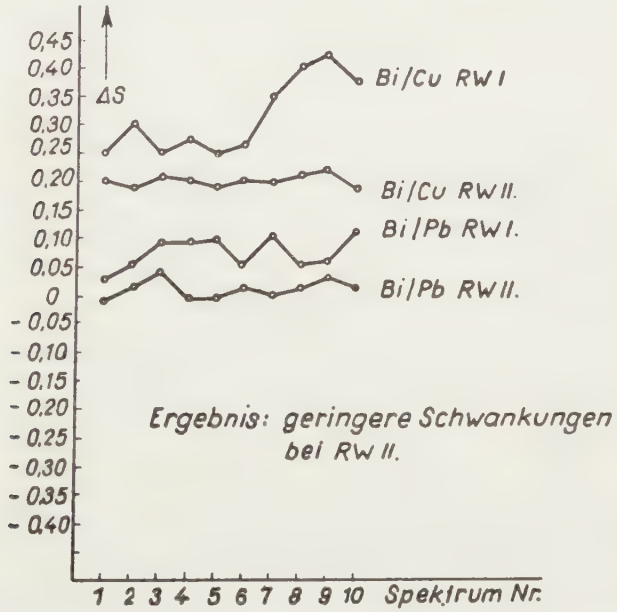


Abb. 13. Schwankungen der Δ S-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

Elektroden: RW I und RW II 6Ø × 20 mm
Vorbehandlung: plangeschliffen, 120 Sekunden lang vorgefunkt vor Lösungs-Aufgabe
Tropfenzahl: 6

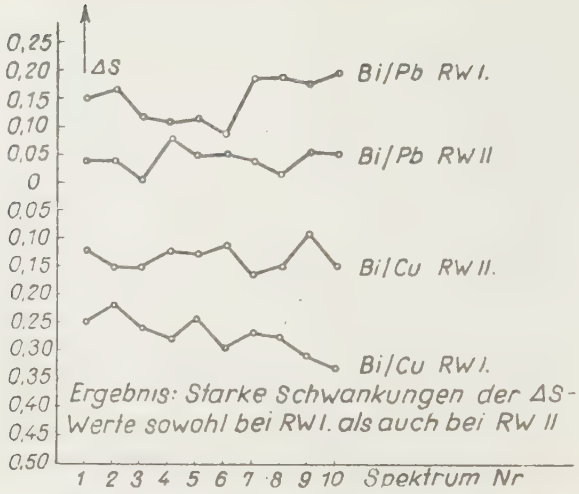


Abb. 14. Schwankungen der Δ S-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

Elektroden: RW I und RW II 6∅ × 20 mm
Vorbehandlung: plangeschliffen, 120 Sekunden lang vorgefunkt vor Lösungs-Zugabe
Tropfenzahl: 2

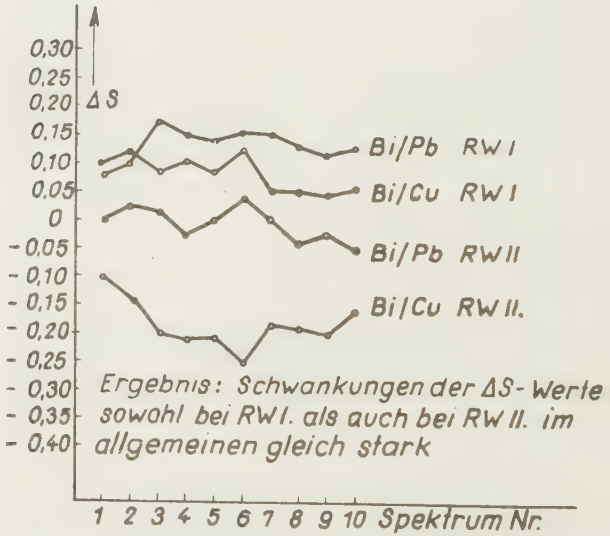


Abb. 15. Schwankungen der Δ S-Werte in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

Elektroden: RW I und RW II 6∅ × 20 mm
Vorbehandlung: plangeschliffen, 120 Sekunden lang vorgefunkt vor Lösungs-Aufgabe
Tropfenzahl: Elektrode 180 Sekunden lang in die Lösung 3 mm tief eingetaucht

Untersucht man die Gleichmäßigkeit des Saugvermögens bei den verschiedenen Spektralkohle-Typen, so sieht man, daß die Einsickerungszeiten sich sehr voneinander unterscheiden, und daß durchaus nicht über die ganze Spektralkohle hinweg das Saugvermögen gleich ist. Ein entsprechendes Vorfunken (und damit Aufrauhen der Stirnfläche) gleicht dabei irgendwelche Schwankungen aus. Abb. 6 und 7 zeigen entsprechende Versuche, wobei die

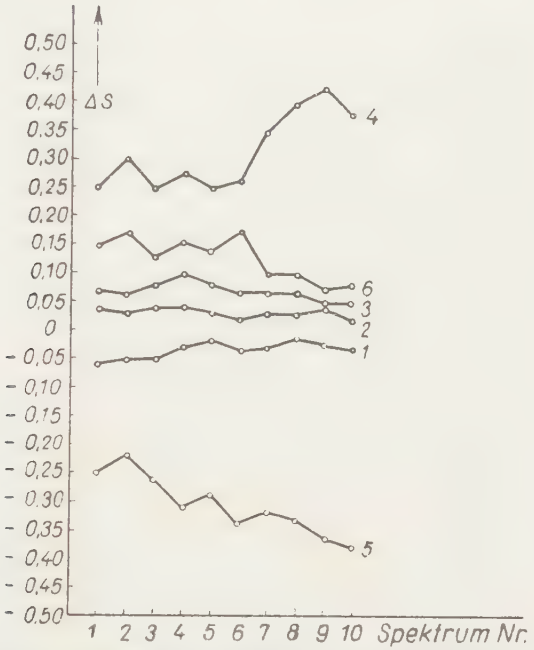


Abb. 16. Schwankungen der Δ S-Werte bei RW I in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

(Zusammenfassung der Abb. 10—15)

$$\Delta S = S_{Bi} - S_{Cu}$$

Die Kurven sind z. T. parallel verschoben

Geringste Schwankungen bei RW I: nicht vorgefunkt, 2 Tropfen

1: nicht vorgefunkt, 6 Tropfen, 2: nicht vorgefunkt, 2 Tropfen, 3: nicht vorgefunkt, eingetaucht, 4: 120 Sekunden lang vorgefunkt, 6 Tropfen, 5: 120 Sekunden lang vorgefunkt, 2 Tropfen, 6: 120 Sekunden lang vorgefunkt, eingetaucht

Einsickerungszeiten für zwei Tropfen in Abhängigkeit von der Lage der Kohlen 6 ⌀ × 20 mm im Stab 6 ⌀ × 300 mm gezeigt werden und wobei das unterschiedliche Verhalten zwischen »RW I« und »RW II« sowie ohne Vorfunken und mit Vorfunken hervorgeht.

Abb. 8 und 9 zeigen, daß hinsichtlich der Einsickerungszeiten ein merklicher Unterschied zwischen »RW I« und »RW II« nicht auftritt, wenn die Kohlen nicht durch Vorfunken aufgerauht sind, nach dem Vorfunken zeigen

sich dann allerdings wesentliche Unterschiede, und zwar geschieht hier das Einsickern bei »RW II« schneller und gleichmäßiger.

Man sollte erwarten, daß die S-Werte immer dann gleich wären, wenn nach gleicher Vorbehandlung der Kohlen die aufgetropfte Lösungsmenge gleich ist. Abb. 10 bis 17 zeigen jedoch, daß man je nach der Vorbehandlung

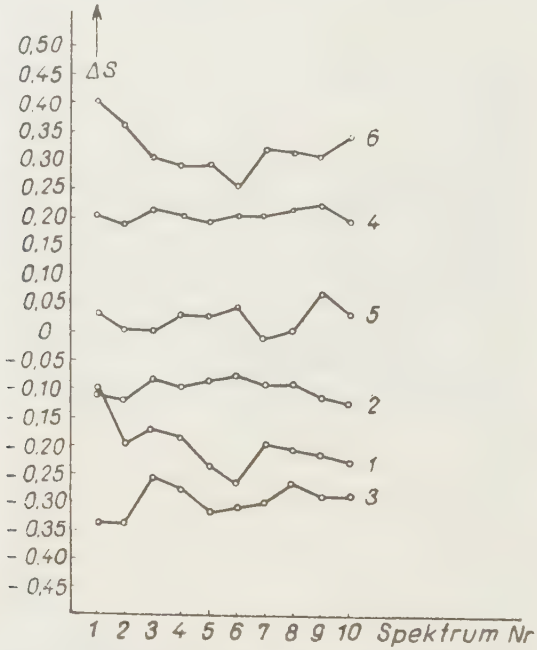


Abb. 17. Schwankungen der Δ S-Werte bei RW II in Abhängigkeit von der Vorbehandlung und der Tropfenzahl

(Zusammenfassung der Abb. 10—15)

$$\Delta S = S_{Bi} - S_{Cu}$$

Die Kurven sind z. T. parallel verschoben

1 : nicht vorgefunkt, 6 Tropfen, 2 : nicht vorgefunkt, 2 Tropfen, 3 : nicht vorgefunkt, eingetaucht, 4 : 120 Sekunden lang vorgefunkt, 6 Tropfen, 5 : 120 Sekunden lang vorgefunkt, 2 Tropfen, 6 : 120 Sekunden lang vorgefunkt, eingetaucht

Geringste Schwankung, bei RW II : 120 Sekunden lang vorgefunkt, 6 Tropfen

und der aufgetropften Lösungsmenge (Tropfenzahl) verschiedene Verhältnisse bekommt. Aus den Abbildungen geht hervor, daß man die gleichmäßige Verteilung der Ionen erwarten kann, wenn man bei »RW I« zwei Tropfen auf eine nicht vorgefunkte Elektrode gibt, während bei Kohlen »RW II« sechs Tropfen auf die vorgefunkte Elektrode zu bringen sind.

Daß diese Ergebnisse richtig sind, zeigen die in Abb. 18 dargestellten »Sättigungskurven«. Hierfür wurden Spektren aufgenommen, wobei bei jedem Spektrum genau ein Tropfen mehr auf der Kohle war als bei dem vorhergehen-

den Spektrum. Man kann von einer »Sättigung« sprechen, wenn sich die ΔS-Werte nicht mehr oder nur ganz gering ändern. Abb. 18 zeigt, daß bei »RW I« bereits nach zwei Tropfen annähernd eine »Sättigung« erreicht ist, während bei »RW II« die »Sättigung« bei sechs Tropfen eintritt.

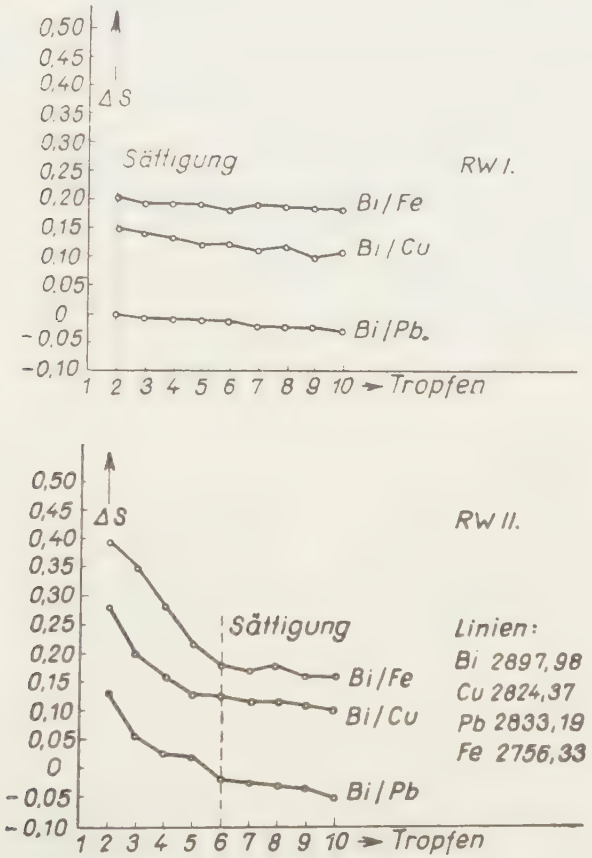


Abb. 18. »Sättigungskurven« bei RW I und RW II

Sehr wesentlich ändert sich das Verhältnis von Grundelement und Zusatzelement bei Lösungsanalysen in Abhängigkeit von der Spektralkohlen-Type. Hierzu sind Versuche gemacht worden, derart, daß Spektralkohlen von der Stirnfläche her betropft wurden, dann, wie Abb. 19 zeigt, längs aufgesägt und die Sägestelle dann mit einer scharf gespitzten Gegenelektrode abgefunkt wurde.

Abb. 20 zeigt das Ergebnis. Daraus geht hervor, daß bei einer Kohle der Gruppe 1 (also »RW I«) die Adsorption des Zusatzelements mehr in der Nähe der Stirnfläche erfolgt als bei der Gruppe 2 (»RW II«), daß sich demnach auch

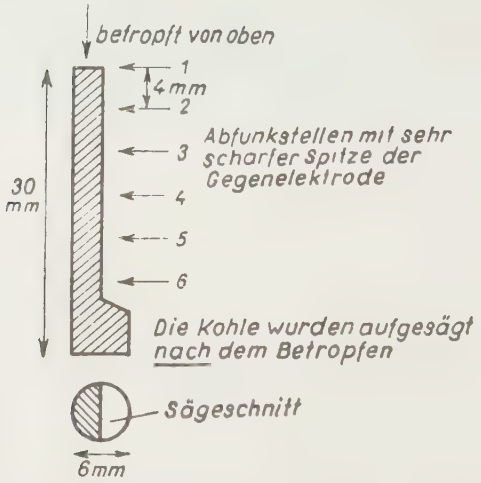


Abb. 19. Form der Kohlen bei seitlichem Abfunken

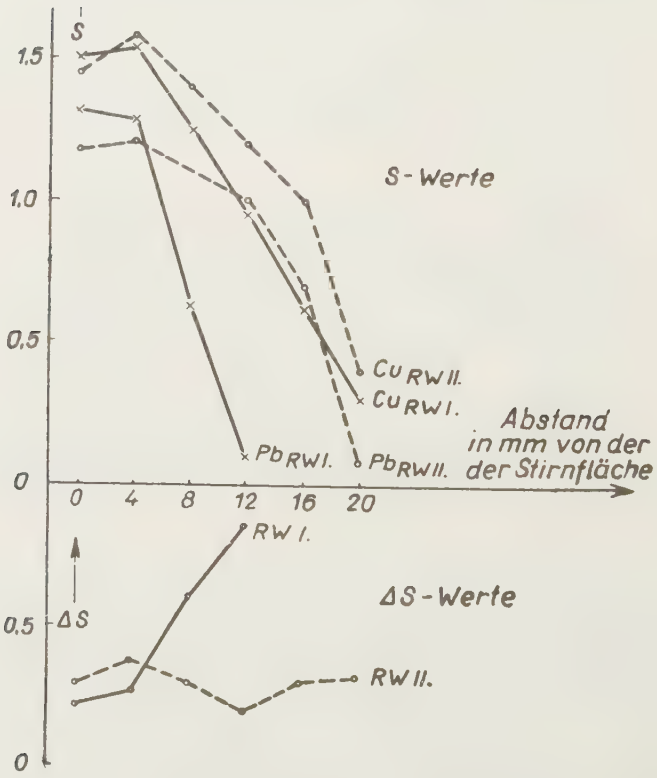


Abb. 20. Abfunken der aufgesägten Kohlen von der Seite her
Abfunkstellen gemäß Abb. 19
6 Tropfen ohne Vorfunken

entsprechend die Verhältnisse zwischen Grundelement und Zusatzelement ändern.

Es wurden auf verschiedene Kohlen zwei Tropfen aufgetropft, 5 mm von der Kohle wurden abgeschnitten und dann an dem abgeschnittenen Ende

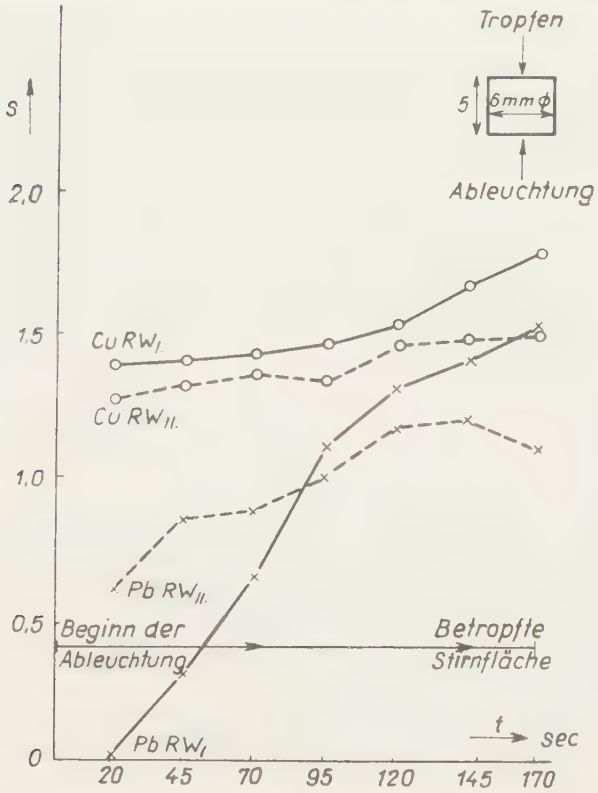


Abb. 21. Ableuchtung einer 5 mm langen Kohle, die nach Betropfen umgekehrt wurde

Elektroden: RW I und RW II, 6∅ × 5 mm
Vorbereitung: plangeschliffen, 120 Sekunden lang vorgefunkt, 2 Tropfen aufgetropft, 5 mm abgeschnitten, umgekehrt auf andere Elektroden aufgesetzt
Fahrspektrogramme (S-Werte)
Linien: Cu 2824,37 Å ○○
Pb 2833,19 Å × ×

das obere Stück abgeleuchtet. Man erkennt deutlich, daß sich eine völlig andere Verteilung ergibt und damit eine Änderung des Verhältnisses zwischen Grundelement und Zusatzelement.

Es ist damit ein Einfluß der verschiedenen Gruppen von Spektralkohlen auf die Lösungsanalyse dargestellt, denn es hängt die Gleichmäßigkeit und damit die Reproduzierbarkeit von Lösungsanalysen in erster Linie ab von der gleichmäßigen Verteilung der Ionen von Grundelement und Zusatzelement in

der Kohle. Befinden sich Grundelement und Zusatzelement in möglichst gleichmäßiger Verteilung in der Nähe der Stirnfläche der Elektrode, nämlich an den Stellen, wo die Ableuchtung normalerweise erfolgt, ist eine größere Gleichmäßigkeit der Analysenergebnisse zu erwarten.

ZUSAMMENFASSUNG

Ausgehend von der Darlegung der grundlegenden Unterschiede zwischen den beiden üblichen Spektralkohle-Typen, Graphit und Kohle, werden die Einflüsse dieser so völlig verschiedenen Spektralkohle-Typen auf die Spektralanalyse untersucht. Dabei wird eingegangen auf die Unterschiede der Temperatur des Gleichstrom-Bogens bei Verwendung der einen bzw. der anderen Spektralkohle-Type, ferner wird das Klettern des Gleichstrom-Dauerbogens bei Anregung von Elementen mit niedriger Ionisationsspannung bei Verwendung graphitischer Elektroden untersucht und so werden Hinweise gegeben, wie diese Erscheinungen verhindert werden können. Schließlich wird auf die Einflüsse der beiden Spektralkohle-Typen auf die Lösungsanalyse eingegangen und es wird die Adsorption von Lösungen an Graphit- und Kohle-Elektroden untersucht.

LITERATUR

1. H. H. Rüssmann: XVIII. Congrès G. A. M. S. Paris 1955 S. 159—181.
2. H. H. Rüssmann: XIX. Congrès G. A. M. S. Paris 1956 S. 93—97.
3. H. H. Rüssmann: Dissertation, T. H. München 1957.
4. H. H. Rüssmann: Mittlg. a. d. Pf. d. Ringsdorff-Werke, Sonderheft 1958.
5. F. Hegemann, C. v. Sybel: Z. wiss. Phot. **50**, 463 (1955).
6. L. S. Ornstein, H. Brinkmann: Physica **1**, 797 (1934).
7. H. Brinkmann: Dissertation, Utrecht (1937).
8. J. A. Smit: Dissertation, Utrecht (1946).
9. J. A. Smit: Physica **12**, 683 (1946).
10. G. Scheibe, A. Rivas: Angew. Chemie **49**, 443 (1936).
11. G. Scheibe, A. Rivas: Beiheft Angew. Chemie 29 (1937).
12. A. Rivas: Angew. Chemie **50**, 903 (1937).

EFFECT OF SPECTRAL CARBONS ON SPECTROGRAPHIC ANALYSIS

H. H. RÜSSMANN

(Ringsdorff-Factories, Bad Godesberg-Mehlem)

Summary

On disclosing the fundamental differences between graphite and carbon, the conventional types of carbons applied in spectrography, the effect of both types of carbon on spectrographic analysis was investigated. Differences in the temperature of the direct current arc with both types of spectral carbon were studied in detail. The phenomenon of "creeping" of a long-period arc of direct current observed at the excitation of elements of low ionization potential, at the application of graphite electrodes was subjected to examination and advices are given as how to avoid this phenomenon. Finally the effect of both types of spectral carbon on the spectrographic analysis of solutions is described and the adsorption of solutions by electrodes of graphite and carbon are investigated.

ВЛИЯНИЕ СПЕКТРАЛЬНЫХ УГЛЕЙ НА СПЕКТРАЛЬНЫЙ АНАЛИЗ

Х. Х. РЮССМАНН

(Завод «Рингсдорф», г. Бад Годесберг-Мелем, Германская Федеративная Республика)

Р е з ю м е

После вскрытия основных различий, имеющихся между двумя типами спектральных углей (графитом и углем), автор изучал влияние этих двух чрезвычайно отличающихся типов спектральных углей на спектральный анализ. Детально занимается различиями, возникающими в температуре дуги постоянного тока при применении упомянутых двух типов спектральных углей. Изучает явление т. н. «влезания» прочной дуги постоянного тока, наблюдаемое в случае применения графитовых электродов при возбуждении элементов с низким ионизационным напряжением. Дает указания на счет устранения этого явления. Наконец показывает влияние двух типов спектральных углей на спектральный анализ растворов и изучает адсорпцию растворов графитовыми и угольными электродами.

Dr. Hans-Heinrich Rüssmann; Bad Godesberg, Wittelsbacherstrasse 5, DBR.

SPEKTROPHOTOMETRISCHE UNTERSUCHUNGEN DER TITANCHELATE MIT CHROMOTROPSÄURE IN LÖSUNG

L. Sommer

(Institut für Analytische Chemie der Universität, Brno, ČSR)

Eingegangen am 13. Juni 1958*

Obwohl in der Literatur viele Angaben über die analytische Anwendung der Polyphenole zu finden sind, es fehlte bisher eine eingehende Bewertung der Reaktionen. Bei ausführlichen Untersuchungen über Ortho- und Peridiphenole in unserem Institut zeigte sich, daß vor allem die Chromotropsäure ein analytisch äußerst wertvolles Reagens darstellt. Sie reagiert, wie auch andere Polyphenole, mit einer Anzahl von Ionen, die wertvollsten Reaktionen sind aber die mit Titan(IV), Eisen(III), Chrom(VI), Kupfer und Niob. Der Reaktionsmechanismus ist nicht einfach, man kann aber Bedingungen festlegen, bei denen sich einheitliche Produkte bilden und die Reaktionen empfindlich und selektiv werden.

Die Reaktion mit Titan ist schon lange bekannt [1, 2], doch wurden keine optimalen Reaktionsbedingungen angegeben. Dies äußert sich in den Widersprüchen der Literatur bezüglich der Empfindlichkeit. Die Empfindlichkeit ist die größte, wenn die Reaktion auf einer Tüpfelplatte in gepufferten Lösungen (pH 2,5—5) mit fester Chromotropsäure durchgeführt wird. Die Empfindlichkeit pD 5,9 ist dann in einem weiten pH-Bereich konstant. Auch im Milieu des Dimethylformamids in einen Mikrotiegel ist die Reaktion empfindlich (pD 6,0). Es ist die empfindlichste Reaktion auf Titan und in Gegenwart von Askorbinsäure, die den störenden Einfluß des Fe^{3+} und anderer Ionen aufhebt, selektiv [3].

Es wurden auch mehrere Methoden zur photometrische Titanbestimmung beschrieben [4, 5, 6, 7], obwohl über die Reaktionsprodukte bisher keine Einigkeit besteht. Man stieß deshalb oft auf Schwierigkeiten, da die Extinktion der Lösungen von der Konzentration der Komponenten, der Salze, Puffer und pH abhängig ist.

Für die Ausarbeitung einer exakten photometrischen Methode ist es jedoch notwendig, solche Bedingungen festzulegen, bei welchen sich ein einheitliches stabiles Chelat bildet. Da wir die färbigen Produkte nicht ohne

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 13. Mai 1958.

Zersetzung isolieren konnten, studierten wir die Komplexgleichgewichte mit spektrophotometrischen Methoden. Wir benutzten dazu die Methode der kontinuierlichen Variationen in äquimolaren und nicht äquimolaren Lösungen, die logarithmische Analyse und die graphische Analyse der pH-Extinktion-Kurven.

Es zeigte sich, daß stufenweise mehrere Chelate in der Lösung gebildet werden [8]. Für die Komplexgleichgewichte des Titans muß man aber die Resultate der spektrophotometrischen Methoden sehr vorsichtig bewerten,

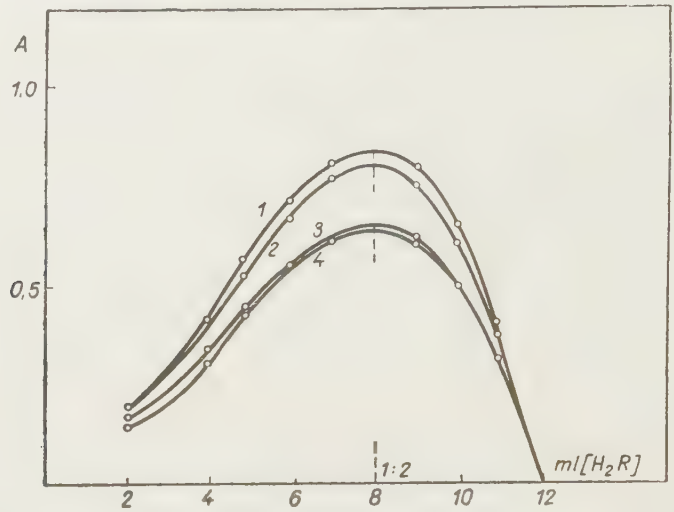


Abb. 1. Jobkurven äquimolarer Lösungen von Chromotropsäure und Ti^{IV} in Formiatpuffer (pH 3,22), $c_0 = 3{,}914 \cdot 10^{-4}$m. Kurve 1. 470 m$\mu$, 2. 450 m$\mu$, 3. 420 m$\mu$, 4. 520 m$\mu$

weil oft eine gegenseitige Beeinflussung der Gleichgewichte von Reagens, Puffer und der Hydrolyse zu Stande kommt. Die möglichen Fehlerquellen bei der Benutzung der Variationsmethode werden an einer anderen Stelle diskutiert [9].

In äquimolaren verdünnten Lösungen bei pH 1,5 bildet sich ein Gemisch von Chelaten mit dem Verhältnis Ti : R = 1 : 1 und 1 : 2. Bei pH 3,22 (in Formiatpuffer) bildet sich einheitlich ein rotes Chelat (Abb. 1). Mit steigendem pH färben sich die Lösungen orange, und es bildet sich ein neues Chelat mit Ti : R = 1 : 3 in Acetat- und Hexamethylentetraminpuffer bei pH > 5 (Abb. 2). In Acetat- und Zitratpuffer, bei pH 2—4, kommen Abweichungen vor. Die Lage des Maximums der Jobkurven ist von störenden Pufferkomplexgleichgewichten und der Hydrolyse des Titans beeinflußt und ergibt nicht mehr die molaren Koeffizienten der Chelate. Bei hohen absoluten Konzentrationen des Titans und des Reagenses bildet sich im Phthalatpuffer auch ein rotes Chelat mit Ti : R = 1 : 4.

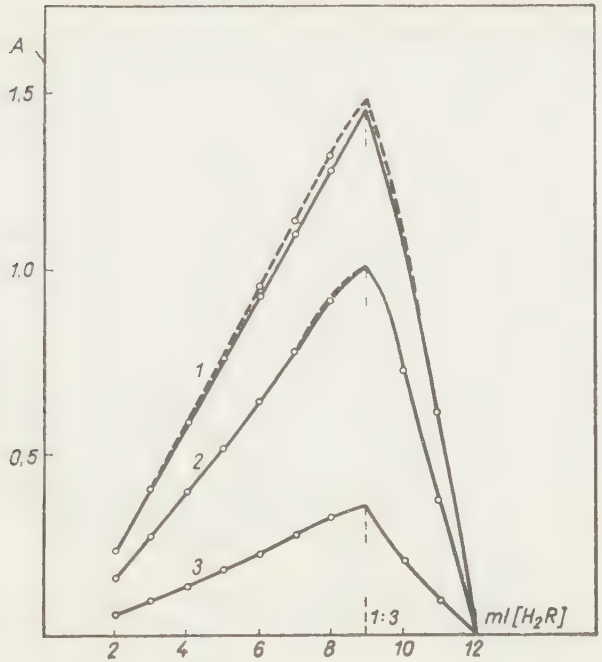


Abb. 2. Jobkurven äquimolarer Lösungen von Chromotropsäure und Ti^{IV} in Hexamethylentetraminpuffer (pH 5,32), $c_0 = 3{,}914 \cdot 10^{-4}$m. — — — — nach 10 Min., ———— nach 15 Min. gemessen. Kurve 1. 420 mμ, 2. 470 mμ, 3. 520 mμ

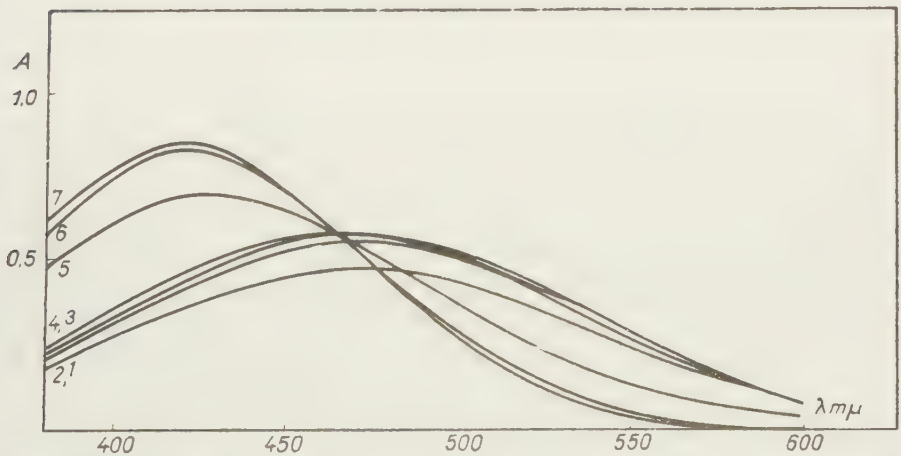


Abb. 3. Absorptionskurven der Chromotropsäure mit Ti^{IV} Ionenstärke $\mu = 0{,}2$ ($NaClO_4$) · 0,2% Lösung auf Dinatriumsalz des Reagens, 2,343 μg Ti/ml.
Kurve 1. pH 1,27, 2. pH 1,59, 3. pH 2,17, 4. pH 2,89, 5. pH 3,61, 6. pH 4,15, 7. pH 5,48

In nicht äquimolaren Lösungen mit einem 100fachen Reagensüberschuß wurde nur noch das rote (470 mμ) bei pH $>$ 2 und das orangefarbene Chelat (420 mμ) bei pH $>$ 4 gefunden. Der quantitative Übergang beider Chelate wird durch einen ausgeprägten isobestischen Punkt auf den Absorptionskurven charakterisiert (Abb. 3) bei 465—7 mμ. Sehr nützlich ist die graphische Analyse der pH-Extinktionkurve (Abb. 4). Die logaritmische Analyse des ersten steigenden Astes ergab, daß sich nur das Chelat Ti : R = 1 : 2 bildet, daß aber beide Hydroxylprotone nicht quantitativ abgespalten werden (Wasserstoffkomplex). Die logarithmische Analyse des zweiten Astes ergibt die Spaltung

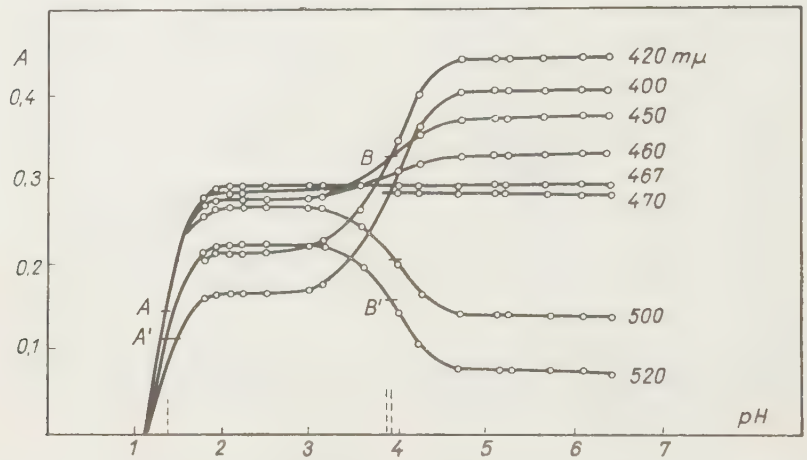
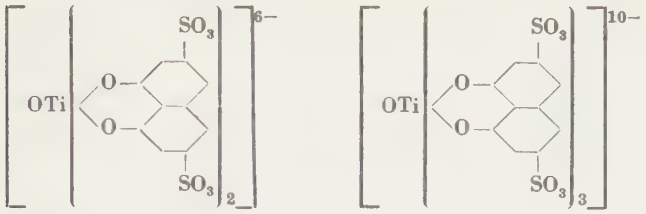


Abb. 4. pH-Extinktionkurve für μ = 0,1 ($NaClO_4$).
[Ti] = 2,38 · 10^{-5}m, [H_2R^{2-}] = 3,843 · 10^{-3}m

zweier Protone und bestätigt so, daß sich das orangefarbene Chelat vom roten durch Koordination eines weiteren Moleküls des Reagenses bildet. Die waagerechten Äste der Kurve entsprechen der quantitativen Bildung beider Chelate, die entsprechenden pH-Bereiche sind aber von der Ionenstärke und der Reagenskonzentration in der Lösung abhängig. Bei Messungen am isobestischen Punkt (466 mμ) bleibt die Extinktion in weitem pH-Bereich konstant (pH 2,2—8).

Die Formulierung der beiden Chelate ist, infolge der Titanhydrolyse, schon in saurer Lösung kompliziert. Hier ist Titan praktisch ganz in TiO^{2+} hydrolysiert, in $HClO_4$ schon bei 5n-Konzentration der Säure. Bei pH $>$ 2 bildet sich dann $TiO_2 \cdot x\ H_2O$, das in verdünnten Lösungen erst nach längerer Zeit ausgeschieden wird. TiO^{2+} wird dann in die Chelate gebunden, ohne gespaltet zu werden, dies bestätigen die Resultate der Papierelektrophorese, sodaß die stabilsten Chelate wie folgt formuliert werden können:



Die außerordentliche Stabilität der Chelate kann durch eine innerorbitale Elektronenstruktur, die sich bei $TiOR_3^{10-}$ der des Krypton nähert (34 Elektronen), erklärt werden. Die Bindung wird durch den sechsgliedrigen Chelatring mit benzenoider Mesomerie und durch die vergrößerte Bewegung der symmetrischen π-Elektronenwolke stabilisiert.

Beide stabile Chelate $TiOR_2^{6-}$ und $TiOR_3^{10-}$ können in einem entsprechenden pH-Gebiet auf Grund einer exakten Methode, der photometrischen Titanbestimmung als Ausgang dienen, das rote bei pH 2,5—3,2, das orangefarbene bei $pH > 5 < 8$ [10].

Methode bei pH 2,9—3,2 in Formiatpuffer

Da sich in diesem pH-Gebiet, in Gegenwart großer Salz und Pufferkonzentrationen, auch schon etwas $TiOR_3^{10-}$ bildet, muß am isobestischen Punkte gemessen werden. Der störende Einfluß des Fe^{3+} wird durch Reduktion mit Askorbinsäure beseitigt. Die Methode hat sich zur Titanbestimmung in legierten Stählen gut bewährt [11]. Es stören: HCl, HNO_3, F^-, Oxalate, Oxysäuren, PO_4^{3-}, NbO_3^-, WO_4^{2-}, UO_2^{2+}, Oxydationsmittel und große Konzentrationen von MoO_4^{2-} und VO_3^-.

Titanbestimmung bei pH 5,4—6 (Acetatpuffer)

Der störende Einfluß des Fe^{3+} wird durch ÄDTA (Komplexon III) beseitigt, wie es auch Szarvas und Csiszár bei ihrer Titanbestimmung mit Tiron machten [12]. Man mißt hier bei 440 mμ, da bei 420 mμ die Extinktion stark beeinflußt wird. Es stören: Oxalate, Oxysäuren, Be^{2+}, WO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, VO_3^-, NbO_3^-, UO_2^{2+}, Oxydationsmittel.

Es ist dringend nötig nur reine Präparate des Dinatriumsalzes der Chromotropsäure zur Bestimmung zu benützen, leider sind sie wegen leichter Oxydation nur schwer im Handel zugänglich und die Reinigung ist schwierig.

Komplizierter scheinen die Verhältnisse in den nicht-wäßrigen Lösungen zu liegen. In den rotvioletten Lösungen in konz. H_2SO_4, $HClO_4$, HCl, Eisessig mit $\lambda_{max} = 532—535$ mμ bildet sich ein Chelat Ti : R = 1 : 1, sowie auch in

violetten Lösungen der Chromotropsäure und Titan in Dimethylformamid (λ_{max} 540—550 mμ) (Abb. 5.) Es handelt sich dabei um keine Oxydation wie wir früher voraussetzten, obwohl das Spektrum der Lösungen in konz. H_2SO_4 im visualen Bereich mit dem Spektrum des Produktes der Reaktion $Cr_2O_7^{2-}$ mit Chromotropsäure in sauren Lösungen, identisch ist. Die Lösungen des Titanchelates in wasserfreiem Methanol sind rotorange (λ_{max} 435—440 mμ), das Komponentenverhältnis Ti : R = 1 : 1 ist aber dasselbe. Mit steigendem Wassergehalt verschiebt sich das Maximum der Jobkurven in allen Fällen zum Gemisch Ti : R = 1 : 1 und 1 : 2 und das Spektrum wird stark beeinflußt.

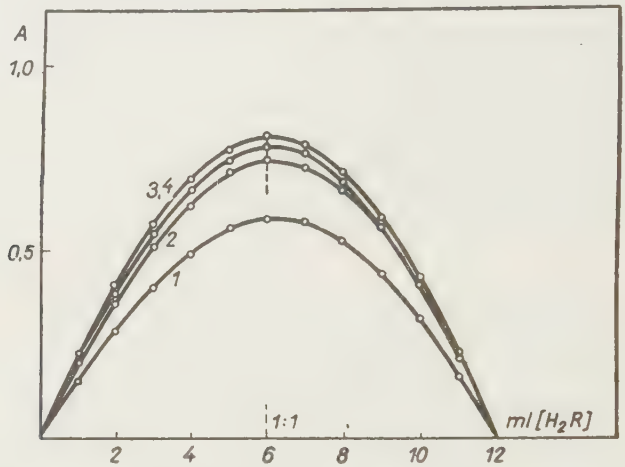


Abb. 5. Jobkurven rotvioletter Lösungen von Ti^{IV} mit Chromotropsäure in konz. H_2SO_4 Medium ($c_0 = 7{,}828 \cdot 10^{-4}$m).
Kurve 1. 470 mμ, 2. 500 mμ, 3. 530 mμ, 4. 550 mμ

Betrachtet man die Solvatation mit dem Lösungsmittel, so ist die wahrscheinliche Zusammensetzung der Chelate :

$Ti(SO_4)_2R$ (H_2SO_4 konzentriert),
$Ti(DMF)_4R$ (Dimethylformamid),
$TiCl_4R$, $TiOSO_4R$ (Methanol).

Mit steigendem Wassergehalt werden die Teilchen des Lösungsmittels mit Wasser substituiert unter gleichzeitiger Hydrolyse des Ti^{4+} in TiO^{2+} und Koordination eines weiteren Moleküls des Reagenses.

Es wurden schon früher Methoden zur Titanbestimmung im Milieu konzentrierter Schwefelsäure mit Chromotropsäure ausgearbeitet [13, 14]. Die Methoden haben sich aber in der Praxis wegen Unannehmlichkeit der Arbeit in diesem Milieu wenig eingebürgert. Der Wassergehalt muß streng kontrolliert werden, es stören auch größere Konzentrationen der Metallsalze und die leichte Oxydierbarkeit des Reagenses in diesem Milieu.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Chromotropsäure hat sich als empfindlichstes und selektives Reagens auf Titan bewiesen. Der Reaktionsmechanismus ist jedoch kompliziert, es bilden sich stufenweise mehrere Chelate in der Lösung. Die stabilsten Chelate $TiOR_2^{6-}$ und $TiOR_3^{10-}$ können in einem entsprechendem pH-Gebiet exakten photometrischen Methoden der Titanbestimmung zu Grunde gelegt werden.

LITERATUR

1. O. Hauser, A. Lewite: Ber. **45**, 2480 (1912).
2. N. A. Tananajev, G. A. Pancenko: Z. anorg. Chem. **150**, 163 (1926).
3. L. Sommer: Z. anal. Chem. im Druck.
4. G. A. Pančenko, M. V. Rajeckij: Ž. prikl. Chim. **8**, 718 (1935).
5. T. C. J. Ovenston, G. A. Parker, G. G. Hatchard: Anal. chim. Acta **6**, 7 (1952).
6. R. Rosotte, E. Jaudon: Anal. chim. acta **6**, 149 (1952).
7. W. Koch, H. Ploum: Arch. Eisenhüttenwes. **24**, 393 (1953).
8. L. Sommer: Bull. Soc. Chim. France, im Druck.
9. L. Sommer, M. Hnilićková: Bull. Soc. Chim. France, im Druck.
10. L. Sommer: Z. anal. Chem., im Druck.
11. L. Sommer: Chem. Listy **51**, 875 (1957).
12. P. Szarvas, B. Csiszár: Acta Chim. Hung. **7**, 703 (1955).
13. V. Lenher, W. G. Crawford: J. Am. Chem. Soc. **35**, 141 (1913).
14. A. Endrédy, F. Brugger: Z. anorg. Chem. **249**, 263 (1942).

SPECTROPHOTOMETRIC INVESTIGATION OF SOLUTIONS OF TITANIUM CHELATES FORMED WITH CHROMOTROPIC ACID

L. SOMMER

(Institute for Analytical Chemistry of the University, Brno)

Summary

In the investigations carried out by the author, chromotropic acid proved to be an extremely sensitive and selective reagent of titanium. The reaction possesses an extremely complicated mechanism, as gradually several chelates develop in the solution. The most stable ones of these chelates, $TiOR_2^{2-}$ and $TiOR_3^{10-}$ proved to be suitable, in adequate domains of pH, for the exact photometric determination of titanium.

СПЕКТРОФОТОМЕТРИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ ОБРАЗОВАННЫХ С ХРОМОТРОПОВОЙ КИСЛОТОЙ ХЕЛАТОВ ТИТАНА В РАСТВОРАХ

Л. СОММЕР

(Институт аналитической химии Университета, г. Брно)

Резюме

В исследованиях, проведенных автором, хромотроповая кислота оказалась очень чувствительным и избирательным реактивом титана. Механизм реакции чрезвычайно сложен, в растворе ступенчато образуется несколько хелатов. Самые устойчивые хелаты $TiOR_2^{6-}$ и $TiOR_3^{10-}$ в соответствующем диапазоне pH оказываются подходящими для точного фотометрического определения титана.

Doz. Dr. Lumír Sommer; Brno, Kotlárská 2, ČSR.

CONTRIBUTIONS TO THE INVESTIGATION OF RADIOACTIVE MINERAL WATERS IN THE ROUMANIAN PEOPLE'S REPUBLIC

Á. Szabó

(Cluj-Department of the Institute for Atomic Physics, Academy of Sciences of the Roumanian People's Republic, Cluj, and Department for General and Physical Chemistry of the Bolyai University, Cluj)

Received June 2, 1958*

The investigation of the radioactivity of Roumanian mineral waters was initiated by Hurmuzescu before the first World War, the first results being published in 1908 [1]. Later, up to the present, a great number of authors published scattered data of the radioactivity of Roumanian mineral waters: such as Giurgea [2] of the Moldova, Bianu of the Olăneşti [3], Şiadbei of the Techirghiol [4], Lengyel and Bernard of the Buziaş [5, 6], Weszelszky, Loisel and Mihailesco of the Băile Herculane [7, 8], Dima of the Transylvanian [9], Şumuleanu of the Slănic [10] and Vescan and co-workers of the Borşa [11] mineral waters. In many instances, there are essential differences between the results of earlier investigations and recent measurements, probably due to the use of different techniques.

The papers of Atanasiu [12] report the first systematic investigation carried out in several regions of the country, the data of which are also in accordance with the results of recent measurements. The monograph by Straub [13] contains data of similarly systematic investigations of the radon content of Transylvanian mineral waters.

These earlier investigations of radioactivity consisted, in general, only in the determination of the radon content, and the consequences drawn from the data of then led to controversial hypotheses as regards to the origin of radioactivity in waters. With the co-operation of both aforementioned Departments, we succeeded in further developing the investigations of radioactivity. Thus, in addition to radon, also other radioactive microconstituents, as radium, uranium, thorium and their various decomposition products were quantitatively determined. Although the quantities of these latter occurring in natural mineral waters are generally of an order of magnitude much below the biological significance of radon, their presence is more valuable than that of radon alone, with a view to the origin of radioactivity, and, in general, of the geochemical nature of mineral waters.

* Communication submitted to the Jubilee Conference of the Society of Hungarian Chemists, Budapest, May 1958.

In the course of our particular investigations of radioactivity initiated in 1943 by Prof. L. IMRE, quantities of radioactive components genetically correlated to each other were compared with the amounts calculated theoretically by the equilibrium rule of radioactive decomposition. When the quantitative relations in a water differ from those corresponding to the requirements of radioactive decomposition, one is justified in drawing the conclusion that the equilibrium was upset by certain chemical or biological processes at great depths. These processes closely connected with the geochemical origin of mineral water may be cleared up better by examining the quantitative relations of the isotope elements belonging to the decomposition series of uranium and thorium, respectively. *E. g.* both radium belonging to the decomposition series of uranium and mesothorium belonging to that of thorium possess similarly atomic number 88, and identical chemical properties as isotopes. When mesothorium is absent in a water containing radium, the parent rock of the water cannot contain mesothorium, either, since this latter would be dissolved just as radium was.

For the purpose of investigations of this type, it was necessary to improve the methods of measurement, in order to secure reproducible and comparable results. Experimental methods applied in the present investigations were described in detail in our earlier communications [14]. It seems satisfactory to mention here only the essential features of these methods.

On determining radon, the electroscope technique was applied. The experimental errors of earlier methods were possibly avoided by the careful drying of the air introduced into the electroscope and by the recalibration of the instrument with the use of a solid radium standard, prior to each measurement. When determining the content of radium, uranium and other solid radioactive components, appreciable errors may occur, due to permutoid atomic exchange reactions. In earlier analyses when samples were evaporated during long periods, a part of the microcomponents was lost from the point of view of determination, due to the mentioned reactions. In order to eliminate this error source, the aforementioned components were precipitated from the water and quickly separated by adsorption on the surface of iron hydroxide precipitate.

With the analysis of activity-time curves established by purely physical measurements, one could detect and identify in the presence of each other not more than two or three radioactive components of a mixture. Therefore, the solid precipitate prepared on the spot and transferred to the laboratory was processed by a combination of various radiochemical methods to separate the radioactive components. Quantities of radioactive elements were then determined in the fractions separately, on the basis of their radiations.

An ionization chamber linked to an electrometer served for the determination of radium. Uranium was determined by comparing the blackened

spots, by using an instrument with a photocell, in the photographs taken of the preparation after melting it with sodium fluoride, utilizing the fluorescence emitted under the effect of ultraviolet light. At the determination of other isotopes of radium and thorium, counter instruments with Geiger—Müller valves were applied.

In the course of our work carried out so far, the radioactivity of 180 mineral water wells in various districts of the Roumanian People's Republic

Fig. 1. Geographic distribution of the examined radioactive mineral waters in the Roumanian People's Republic

● Strong (over 10 mμc); ▲ Moderate (5—10 mμc); ○ Weak (1—5 mμc); ○ Radium containing

was investigated. Contents of radon and radium were determined in each case, completing the analysis, when necessary, by establishing the quantity of other radioactive components as well. Results of our investigations, together with the consequences drawn of the data as regards the geochemical origin of the waters were published recently in several communications [14, 15]. Table I and the schematic map show only the more significant radioactive wells and their location.

Of the mineral waters containing carbon dioxide, the waters of the springs of various chemical composition in the Hungarian Autonomous District disclosed, in general, a slight radioactivity varying between 1 and 4 mache units per litre [15]. Mineral waters containing carbon dioxide in the districts

Table I

Radioactivity of the examined mineral waters of the Roumanian People's Republic referred to 1 litre water

District	Number of examined springs	Name of springs of marked radioactivity	Content of			Parent rock
			radon		radium	
			mμc	mache units	10^{-12} g	
		a) *Mineral waters containing carbon dioxide*				
"Cluj"	8	"Sîngeorz"-bath.				
		Spring 4	8,9	24,47	16,66	dacite
		Spring 5	10,9	29,97	20,87	dacite
		"Stoiceni"-bath.	0,82	2,25	1,10	cryst. schist
"Bacău" (Moldova)	8	"Slănicul Moldovei"-bath. Spring 1	3,30	9,13	8,3	Klywa sandstone, disodyl schist, menilite
"Hungarian Autonomous District" Rayon "Ciuc."	31	"Tușnad"-bath				
		Spring „Tisaș"	1,51	4,15	1,7	Cretaceous
		Spring „Ileana"	1,21	3,32	1,34	Carpathian sandstone
		"Harghita"-bath.				
		"Apa deochi"-spring Sîntimbru	0,69	1,89	traces	pyroxene andesite
		"Apa de băut" spring of „Büdös" bath	0,54	1,48	traces	pyroxene andesite
		"Borsec"-bath				
		P. Curie spring	7,24	19,91	8,20	cryst. schist phyllite
"Hungarian Autonomous District" Rayon "Sfîntu-Gheorghe"	29	"Malnaș"-bath				
		"Herkules" spring	0,39	1,08	—	Carpathian sandstone
		"Transylvania"-bath				
		"Transylvania"-spring	1,08	2,97	—	Carpathian sandstone
		"Szilamér"-spring	0,55	1,52	—	Carpathian sandstone
		"Ozunca"-bath				
		"Apa de băut"-spring	0,61	1,68	traces	pyroxene andesite
		"Biborteni"-bath				
		"Apa de băut"-spring	0,26	0,72	—	pyroxene andesite
"Hungarian Autonomous District" Rayon "Odorheiu"	14	Odorheiu				
		"Capolnáș", spring	0,60	1,65	0,30	alluvium
		"Seiche"-bath				
		"Apa de băut"-spring	0,48	1,32	2,05	peat

District	Number of examined springs	Name of springs of marked radioactivity	Content of radon mμc	Content of radon mache umits	Content of radium 10^{-12} g	Parent rock
		b) *Thermal water springs:*				
"Timişoara" (Banat)	13	"Herculane"-bath				
		"7 Izvoare II."-spring	21,46	59,00	58,5	granite, cryst. schist
		"Hygheia"-spring	6,08	16,72	64,4	
		"Hercules"-spring	3,99	10,97	49,2	
		"Drăgălina"-spring	2,05	5,64	10,9	
"Oradea"	8	"Victoria"-spring				
		"Balint"-spring	0,40	1,13	3,71	Calcareous sediment
		"1 Mai"-spring				
		"Izbuc"-spring	0,36	0,99	2,20	
"Hungarian Autonomous District"	1	"Praid"-bath				
		"Artesian"-spring	1,17	3,21	31,5	
		c) *Freshwater springs:*				
"Cluj"	39	Cluj Aquaduct-water	1,13	3,12	1,01	granitic applitic pegmatitic pebble
		"Someşeni"-bath Spring No. X	2,88	7,92	1,89	
		"Jibou"-bath "Main"-spring	5,71	15,70	—	
"Hungarian Autonomous District" Rayon Tg. Mureş	3	"Sovata"-bath "Maria"-spring	0,51	1,41	—	traces amphibolandesite
		d) *Saltwater springs:*				
"Cluj"	6	"Someşeni"-bath Spring No. 3	9,58	26,34	5,22	dacite tuff
		Cojocna"-bath Water of main lake	0,16	0,42	1,86	salt block
"Hungarian Autonomous District" Rayon Tg. Mureş	3	"Singeorgiul de Mureş"-bath Main spring	0,20	0,55	69,5	Clayey marble of Sarmata origin
		Ogra-Mureş Artesian-spring	0,84	2,31	26,9	

Cluj and Baia Mare, further in district Bacău (Moldova) showed higher contents of radon and radium (1—30 mache units of radon and $1—35 \cdot 10^{-12}$ g of radium per litre).

In the group of thermal waters, those of Băile Herculane and Georgiu possess appreciable radioactivity (1—59 mache units of radon and $3—58 \cdot 10^{-12}$ g of radium per litre). The maximum values of radioactivity in the mineral waters used for the time being in the Roumanian People's Republic were observed in this group, where also the presence of the decomposition products of uranium and thorium could be detected.

In the group of freshwater springs and salt waters, the mineral waters of the baths "Someşeni" and Sîngeorgiul de Mureş represented the highest values of radioactivity (1—32 mache of radon and $1—69{,}5 \cdot 10^{-12}$ g of radium per litre).

The content of pure radium of the mineral waters examined ranged, with the exception of a few cases, much below the equilibrium amounts corresponding to the radon content of the waters. This indicates that a part of radium was precipitated during the migration of the water, together with other mineral constituents, and that radon diffunding from the precipitated radium salts was dissolved by water. In this way, the precipitating radium salts promote the accumulation of radon in waters without the presence of a quantity of radium corresponding to the equilibrium value. In many places, as *e. g.* Sîngeorz-bath, Anieş, the radium-bearing lime tuff which precipitated from mineral waters forms significant hills. In cases of this type it was proved that quantities of radon in waters of springs are the greater the longer the distance along which the water passed layers of lime tuff.

On the other hand, a part of radon gets into waters by diffusion, without being in contact with any radium-bearing rocks.

The presence of uranium could be detected, if at all, only in traces, in the majority of the spring waters investigated. Contents of radium generally ranged over the values expected on the basis of the equilibrium amounts corresponding to the contents of uranium. This indicates the presence of accumulations of radium in deeper layers, in the parent rocks of waters. Accumulations of this type were not observed with other isotopes of radium, as thorium X or mesothorium 1. The half-life of radium or of its direct mother-element, ionium is relatively short, when related to geological periods (ranging 1500 and about 100 000 years, respectively). Accordingly, these elements could not exist independently of their mother-element: uranium, in the deep layers along the course of the waters, after the solidification of the earth crust. As accumulations of this nature were not observed with other isotopes of radium, this accumulation is certainly due to biological factors, instead of chemical ones. Indeed, according to VERNADSKY [16], certain higher plants and other organisms as *e. g.* phyto-plankton or certain algae are capable of accumulating in their organism appreciable quantities of radium. Presumably such organisms may have existed in vast amounts in the sea water, and thus also in the water of the Miocenic sea which once covered the region of the

examined radium-bearing springs. In certain spots radium was accumulated by the activity of microorganisms whilst uranium was not enriched. This theory may satisfactorily explain the occurrence of concentrates of radium in marine sediments.

Radium is continuously being transported, by the radium-bearing mineral waters originating from great depths, from unknown sites of deep layers into the rocks and silts adjacent to the springs. These unknown sites are for the time being still unaccessible to us, although certain conclusions may already be drawn from the mentioned considerations, as regards their geochemical conditions.

Some of the results of our investigations on natural gases, vapours and spring gases are presented in Table II. Appreciable quantities of gaseous

Table II

Radon content of natural gases in the Roumanian People's Republic referred to 1 litre normal gas volume

Site of sampling	Content of radon	
	mμc	Mache units
"Mofetă", "Tușnad"-bath	0,41	1,12
"Mofetă", "Malnaș"-bath	0,31	0,86
Gases of the "Hercules" spring, "Herculane" bath	0,46	1,26
Gases of "Büdös"-cave, Toria.....	0,98	2,69
"Mofetă", "Sugaș"-bath	0,28	0,78
"Mofetă", "Harghita"-bath	0,66	1,84
"Mofetă", Covasna-bath	0,31	0,82

radon are transferred by these gases into the atmosphere of spas and health resorts, complementing by this way the therapeutic effect of radioactive mineral waters.

Although the content of radon is relatively small in the natural gases listed in Table II, still quite considerable quantities of radon are present, with a view to the vast amount of gas yielded by these sources.

Appreciable quantities of radium are transported by the radium-bearing mineral waters into the therapeutic muds formed in the vicinity of springs and into the calcareous tuffs produced by the sediments. Contents of pure radium of several therapeutic muds and radium-bearing lime tuffs deposited by spring waters are disclosed by Table III.

Table III

Radium content of therapeutic muds and lime tuffs, with respect to 1 g mineral dried at 100° C

Site of sampling	Content of radium 10^{-12} g	Note
Springs 1, 2, 3, "Sîngeorz"-bath	12,9	lime tuff
Springs 4, 5, "Sîngeorz"-bath	15,3	lime tuff
"Anieș" ("Dombhát"-bath) near to main spring ...	30,4	lime tuff
"Borsec"-bath, near to Bălcescu spring	6,6	lime tuff
"Borsec"-bath, therapeutic mud	3,1	silt
"Herculane"-bath, "Crișan" spring	12,4	silt
"Herculane"-bath, near to "7 izvoare II"-spring ...	9,4	silt
"Tușnad"-bath, therapeutic mud	4,13	silt
"Someșeni-Cluj"-bath, therapeutic mud	2,58	silt

In certain places, the radium-bearing calcareous tuffs deposited by mineral waters form quite appreciable hills, and may indeed be considered as initial substances serving the production of preparations of radium. A process was evolved by the author for the practical utilization of these lime tuffs, by extracting radium and processing it into standard radium preparations [17], as follows.

Lime tuff is dissolved in diluted hydrochloric acid, an adequate amount of barium carrier added, and radium, together with barium, precipitated as chromate. On separating by filtering, the precipitated radium and barium chromates from the great quantities of calcium present, the precipitates are dissolved in dilute hydrochloric acid, barium and radium again precipitated as sulphates, separated from chromate ions by filtration, the sulphates processed by alkalicarbonates and the melts dissolved. By an adequate dilution of the obtained radium-bearing solution, it was possible to supply domestic initial substance for the production of radium standards for the calibration of instruments serving for the measurement of emission of radioisotopes.

Results of measurements so far obtained indicate as regards to the source of radioactivity in mineral waters, that a close correlation actually exists between the radioactivity, on one hand, and the geological conditions of the environment of the springs and the chemical composition of the parent rocks delivering the mineral water, on the other hand.

Maximum radioactivity was observed in mineral waters originating from granitic rocks, quite in accordance with the experiences of foreign investigators. Appreciable radioactivity was, however, perceptible in the case of mineral waters which passed dacite, rhyolite and phyllitic crystalline schists as well. A slight degree of radioactivity was present in waters originating

from Carpathian sandstone and from calcareous sediments. No rational correlation could be discovered between the chemical composition, content of carbon dioxide and content of hydrogen sulphide in mineral waters, on one hand, and radioactivity, on the other hand. Maximum radioactivity was disclosed by mineral waters in contact with waters of deep-layer origin.

Investigations of radioactivity in progress will cover the radiological examination of the water of the Black Sea, of the sonde waters of the Earth Oil Region, further of Roumanian earth oils and black coals.

SUMMARY

In order to complement earlier data which consist mostly solely in giving the content of radon, the field of radioactivity investigations was widened, including the determination of other radioactive elements as well (radium, uranium, thorium, thorium X, etc.). For this purpose, an adequate improvement of methods of measurement was necessary.

In the course of the present investigations, 180 various samples of mineral waters, many samples of therapeutic silts and mofetta gases were analysed. Contents of radon and radium were determined in each case, other radioactive components, however, were established when it appeared necessary.

On the basis of the analytical data, the samples are classified in 5 groups: 1. mineral waters containing carbon dioxide, 2. thermal waters, 3. freshwater and saltwater springs, 4. mofetta gases and 5. therapeutic muds and rocks. The radon content of waters ranged 1—59 mache units, the radium contents varying from 0,5 to 58,0 $\cdot 10^{-12}$ g/litre, whilst the therapeutic silts and calcareous sediments contained 5—30 $\cdot 10^{-12}$ g of radium.

A simple method was evolved by the author for the extraction of radium from the calcareous sediments, in this way making possible the production of standard solutions of radium.

The geographic distribution of the examined mineral waters is disclosed by a map.

On comparing the quantities of the various radioactive components in a mineral water, with those corresponding to the radioactive equilibrium, valuable geochemical conclusions can be drawn as regards the fate of the water in the depth (effect of various chemical or biological factors).

The radium content of the examined mineral waters was *e. g.* much lower than that expected on the basis of the radioactive equilibrium corresponding to the actual radon content of the waters. This indicates, on one hand, that a portion of radium may have been precipitated during the underearth way of waters, and, on the other hand, that a part of radon may have been transferred into the waters by diffusion, without being in contact with radium-bearing rocks.

However, the radium content of the examined mineral waters was higher than that expected on the basis of the radioactive equilibrium corresponding to the actual uranium content of waters. From this it follows that accumulations of radium may exist in the deep layers of the earth crust. Since no similar accumulations of other isotopes of radium (as ThX, MsTh1) are known, the expected accumulations of radium are presumably due to biological factors, instead of chemical ones.

LITERATURE

1. D. Hurmuzescu: Ann. Acad. Rom. Secț. St. **30**, 233 (1908).
2. E. Giurgea: Bul. Acad. Rom. **3**, No. 2, 54 (1914—1915).
3. V. Bianu: Bul. Acad. Rom. **9**, No. 3—4, 17 (1924).
4. G. Siadbei: Ann. Sc. Univ. Iasy **14**, 20 (1926).
5. B. Lengyel: Magyar Balneol. Ért. **2**, 5 (1909).
6. E. Bernard: Magyar Kém. Foly. **15**, 138 (1909).
7. Gy. Weszelszky: Földtani Közlöny **44**, 535 (1914).
8. M. Loisel, N. Mihăilesco: Compt. rend. Acad. Sci. **175**, 1054 (1922).

9. Gh. Dima: Bul. Acad. Rom. **10,** 141 (1929).
10. C. Șumuleanu, M. Botezatu, A. Gheorghiu: Analiza chimică a apelor minerale de la Slănic (Chemical analysis of the mineral waters of Slănic) (Edit. Cultura nationala, București) 1933 (in Roumanian).
11. T. Vescan, N. Calinisenco, Ch. Vasiliu, C. Onu: Rev. Univ. Iasy **1,** 77 (1954).
12. Gh. Atanasiu: Bul. Acad. Rom. **10,** 4 (1926). Ann. Inst. Geol. de Roumanie **12,** 1—65 (1926); **13,** 53 (1929); **16,** 935 (1931); Compt. rend. Acad. Sci. Paris **185,** 944 (1927); Clujul medical **5,** 1 (1927); Bul. Soc. Rom. de Phys. **42,** 1—19 (1941); Bul. Șt. Acad. RPR, Secț. I, **6,** 125 (1954); **9,** 145 (1957).
13. J. Straub: Erdélyi gyógyvizek (ásványvizek) kémiai összetétele (Budapest) 1950 (Chemical composition of Transylvanian therapeutical [mineral] waters) (in Hungarian).
14. Á. Szabó: Budapesti hévforrások vizének radiológiai vizsgálata (Radiological investigation of the water of mineral water springs in Budapest). Doctoral dissertation, Kolozsvár 1943 (in Hungarian); Studii și cercetări științ. Fil. Acad. RPR Cluj. **3,** 85 (1952); **5,** 46 (1954); **5,** 57 (1954); **6,** 141 (1955); **7,** 14 (1956); **8,** 135 (1957); Bul. Științ. Acad. RPR, Secț. Mat. Fiz. **6,** 145 (1954); **8,** 215 (1956); **9,** 537 (1957); Orvosi Szemle **4—5,** 217 (1957).
15. Á. Szabó, I. Soós, Á. Schwartz, J. Bányai, Cs. Várhelyi: Magyar Autonóm Tartománybeli ásványvizek és gázömlések (Mineral waters and gas eruptions in the Hungarian Autonomous District Roumanie). (Academy of Sciences of the Roumanian People's Democracy, București) 1957.
16. W. I. Vernadsky: Compt. rend. **191,** 421 (1930).
17. Á. Szabó, E. Dely, A. Szabó: Commun. Acad. RPR. **6,** 1187 (1956).

BEITRÄGE ZUR UNTERSUCHUNG DER RADIOAKTIVEN MINERALWÄSSER DER RUMÄNISCHEN VOLKSREPUBLIK

Á. SZABÓ

(Klausenburger Abteilung des Atomphysikalischen Institutes der Rumänischen Akademie der Wissenschaften, und Physikalisch-Chemisches Lehrstuhl der Bolyai-Universität, Cluj)

Zusammenfassung

Diese Arbeit gibt eine Übersicht über die in der Vergangenheit erhaltenen Ergebnisse bei Untersuchung der radioaktiven Mineralwässer. Diese beziehen sich aber fast ausschließlich auf die Bestimmung des Radongehaltes. Die Schlußfolgerungen bezüglich der geochemischen Natur der Radioaktivität der Mineralwässer führten zu sehr verschiedenen Hypothesen, die manchmal widersprechend waren.

Um in dieser Richtung zu reellen Schlußfolgerungen zu gelangen, erweitert der Verfasser das Gebiet der Radioaktivitätsanalysen und unternimmt auch die Bestimmung anderer radioaktiven Elemente, wie z. B. Radium, Uran, Thorium, Thorium X usw.

Es kann ein Studium der Korrelation zwischen den Mengen verschiedener radioaktiven Bestandteile der Mineralwässer unternommen werden, durch Vergleich dieser mit den dem radioaktiven Gleichgewicht entsprechenden Mengen. In den Gesteinen aus der Tiefe der Erde sind diese Bestandteile in radioaktivem Gleichgewicht. Wenn durch die radiologische Analyse ein anderes Verhältnis der Bestandteile, besonders der Isotop-Komponenten gefunden wird, als es das Radioaktivitätsgleichgewicht verlangt, so kann mit Sicherheit gefolgert werden, daß der Einfluß verschiedener chemischer, oder biologischer Faktoren auf dem unterirdischen Weg des Wassers dazwischengetreten ist. Diese ermöglichen es, neben balneologischen Anwendungen auch geochemisch-theoretische Folgerungen zu ziehen.

Zur Durchführung dieser Messungen war eine Vervollkommnung der Meßmethoden notwendig. In vorliegender Arbeit werden diese kurz zusammengefaßt.

Im Laufe der Untersuchungen wurden 180 Mineralwasserproben, viele Heilschlammproben und Mofettengasproben geprüft. Der Radon- und Radiumgehalt wurde in jedem einzelnen Fall bestimmt und wo es möglich war, auch die übrigen radioaktiven Komponenten gemessen.

Die untersuchten Quellen werden in 5 Gruppen eingeteilt und besprochen: Kohlenwasserstoffmineralwässer, Thermalwässer, Süßwässer und Salzwässer, Mofettengase, Heilschlamme und Gesteine. Der Radongehalt dieser Wässer beträgt 1—59 Mache-Einheiten, der Radiumgehalt 0,5—$58 \cdot 10^{-12}$ g Radium pro Liter. Der Radiumgehalt der Heilschlamme

und des aus dem Wasser abgelagerten Kalksinters, der an einigen Stellen ganze Berge bildet, ist $5—30 \cdot 10^{-12}$ g Radium pro Gramm.

Der Verfasser hat eine einfache Methode zur Extraktion des Radiums aus diesem Kalksinter zur Herstellung von Radium-Eichlösungen ausgearbeitet.

An Hand einer Karte wird die geographische Verteilung der untersuchten Mineralwässer in der Rumänischen Volksrepublik gezeigt.

Der Radiumgehalt der Mineralwässer wurde viel kleiner gefunden, als er dem gefundenen Radongehalt, nach dem radioaktiven Gleichgewicht entspricht. Dies weist erstens darauf hin, daß das Radium im unterirdischen Lauf des Wassers ausgefällt wird, zweitens, daß ein Teil des Radons durch Diffusion ins Wasser gelangt, ohne daß das Wasser mit radiumhaltigen Gesteinen in Berührung kommt.

Andererseits ist der Radiumgehalt der Mineralwässer höher, als der dem Urangehalt des Wassers entsprechende radioaktive Gleichgewichtswert.

Dies weist darauf hin, daß im Inneren der Erde Radiumanhäufungen vorhanden sind. Nachdem ähnliche Anhäufungen anderer Radiumisotopen (wie z. B. ThX, MsTh1) nicht sestgestellt werden konnten, folgt hieraus, daß die Radiumanhäufung nicht aus chemischen fondern aus biologischen Gründen vor sich ging.

ДАННЫЕ ПО ИССЛЕДОВАНИЮ РАДИОАКТИВНЫХ МИНЕРАЛЬНЫХ ВОД В РУМЫНСКОЙ НАРОДНОЙ РЕСПУБЛИКЕ

А. САБО

(Клужское отделение Института атомной физики Румынской Академии Наук, г. Клуж, и Кафедра физической химии Университета им. Боляи, г. Клуж)

Резюме

Автор приводит результаты проведенных в прошлом исследований радиоактивности минеральных вод. Эти анализы ограничивались почти исключительно только на определение содержания радона. Выводы относительно геохимической природы радиоактивности минеральных вод привели к разработке весьма различных, часто даже противоречивых гипотез.

С целью создания правильных окончательных выводов в данной области, автор расширил круг исследований радиоактивности, и определял также и количества прочих радиоактивных элементов, как например радия, урана, тория, тория X, и т. п.

Взаимоотношение между различными радиоактивными компонентами минеральных вод можно изучать таким образом, что найденные количества сопоставляют с количествами, соответствующими радиоактивному равновесию. В породах, происходящих из недр земли, эти компоненты находятся в радиоактивном равновесии. Следовательно, если полученные в результате радиологических анализов величины соотношения отдельных компонентов, и особенно изотопных компонентов, отличаются от величин, соответствующих радиоактивному равновесию, то с полной уверенностью можно говорить о том, что на воду по ее подземному пути действовали различные химические или биологические факторы. Таким образом кроме балнеологического применения можно сделать и теоретические геохимические выводы.

В интересах проведения этих определений нужно было усовершенствовать методы определений. Автор коротко останавливается и на результатах этих работ.

В процессе исследований автор проанализировал 180 образцов минеральных вод, много образцов лечебной грязи и мофетного газа. Содержание радона и радия определял во всех образцах, а содержание остальных радиоактивных компонентов только в тех образцах, где это было возможно.

На основании полученных данных все изученные источники распределил в 5 групп: 1) углеводородные минеральные воды, 2) термальные воды, 3) пресные и соляные воды, 4) мофетные газы и 5) лечебная грязь и породы. Содержание радона в этих водах колебается между 1—59 единицами, а содержание радия составляет примерно $0,5—58 \cdot 10^{-12}$ г/литр. Содержание радия в лечебных грязях и отложившихся из воды известковых осадках (которые во многих местах образуют настоящие горы), достигает $5—30 \cdot 10^{-12}$ г/литр. Автор разработал простой метод для извлечения радия из этого осадка, при помощи которого можно изготовить основные растворы радия.

Географическое расположение изученных минеральных вод на территории Румынской Народной Республики приводит на географической карте.

Найденные им величины содержания радия минеральных вод, оказываются более низкими, чем это соответствовало-бы обнаруженному содержанию в них радона, на основании радиоактивного равновесия. Это указывает в первую очередь на то, что во время подземного пути воды часть радия осаждается, а с другой стороны на то, что часть радона попадает в воду путем диффузии без того, чтобы вода находилась в контакте с радийсодержащими породами.

Содержание радия минеральных вод выше, чем это на основании содержания урана в воде соответствует радиоактивному равновесию. Из этого автор делает вывод, что вовнутри земли могут быть накопления радия. Так как о похожем накоплении иных радиоизотопов (например ThX, MsTh1) не известно, то можно предположить, что накопление радия вызвано биологическими, а не химическими факторами.

Prof. Dr. Árpád Szabó; Bolyai University, Str. Pavlov 14, Cluj, Roumania.

STERISCHE EINFLÜSSE IN DER ORGANISCHEN POLAROGRAPHIE

P. ZUMAN

(Polarographisches Institut der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag)

Eingegangen am 9. Juni 1958*

Bei irreversiblen Elektroreduktionen und Elektrooxydationen organischer Verbindungen dient das Halbstufenpotential als ein Maß der Aktivierungsenergie und -entropie des Elektrodenvorganges. Im einfachsten Fall kann das Halbstufenpotential ein Maß für die Elektronenaffinität der Substanz sein. Diese Affinität und deshalb auch die Halbstufenpotentiale werden durch die Struktur der organischen Moleküle beeinflußt [1].

Die Einflüsse der Struktur werden hier durch das Beispiel einer Verbindung R—X besprochen, wo R die als Chromophor bezeichnete polarographisch aktive Gruppe bedeutet. Wir werden also zwei organische Moleküle $R—X_l$ vergleichen, die sich nur durch Differenzen in der auxochromen Gruppe X_l (d. h. einer Gruppe, die selbst nicht der polarographischen Reduktion oder Oxydation unterliegt, jedoch die Reduktion oder Oxydation der Chromophorgruppe beeinflußt) unterscheiden. Die durch Ersetzen von X_1 mit X_2 hervorgerufene Veränderung des Halbstufenpotentials kann prinzipiell zweierlei Einflüssen zugeschrieben werden: entweder findet vor allem eine Änderung in der polaren Wechselwirkung von R und X_l, bzw. in der Aktivierungsenergie des Elektrodenvorganges statt, oder aber verändert sich auch die sterische Beeinflussung von R durch X_l. Letztere äußert sich in der Veränderung der Aktivierungsentropie bzw. des Frequenzfaktors. Der dritte Einfluß, welchen ein Auxochrom X_l im Molekül bewirken kann, ist die Änderung der Schwingungsenergie. Dieser Einfluß ist jedoch in Lösungen durch andere Faktoren verwischt und ist daher in der Polarographie nicht von Bedeutung.

Bei der Substitution z. B. in der aliphatischen Reihe ist es oft schwierig, die polaren Effekte von den sterischen zu unterscheiden. Es sind jedoch Beispiele bekannt, in denen die polaren Effekte die überwiegende Rolle spielen. Die einfachsten Verbindungstypen dieser Art sind aromatische Verbindungen, die am aromatischen Kern eine reduzierbare Chromophorgruppe tragen und in m- oder p-Stellung durch verschiedene Auxochrome substituiert sind.

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 13. Mai 1958.

In solchen Fällen sind die Halbstufenpotentiale vor allem durch polare Effekte der Auxochromgruppen beeinflußt. Dagegen können bei der Substitution in o-Stellung neben den polaren Effekten auch sterische auftreten. Die sterischen Effekte der ortho-substituierten Auxochrome X_1 und X_2 können die Reduzierbarkeit verschiedener Chromophore R_1, R_2 in verschiedener Weise beeinflussen. Es ist jedoch schwierig, z. B. die Einflüsse, die die o-Methoxygruppe auf die Reduktion des Benzaldehyds und des Nitrobenzols ausübt, miteinander zu vergleichen.

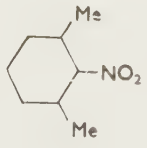
Neben den bereits erwähnten Beispielen, in welchen nur polare und polare sowie sterische Einflüsse vorkommen, werden hier einige Beispiele behandelt, in denen vorwiegend die sterischen Effekte auswirken.

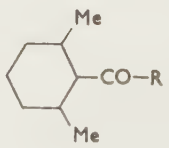
a) *Sterische Hinderung der Koplanarität*

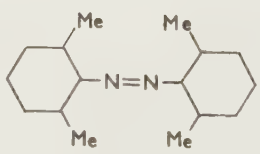
Nach der Regel der Konjugierung verläuft bekanntlich die Reduktion um so leichter (bei stärker positiveren Potentialen), je länger das konjugierte System und je größer die Zahl der an der Konjugierung teilnehmenden π-Elektronen ist. Die Voraussetzung der Konjugierung ist die Koplanarität aller beteiligten zweifachen und dreifachen Bindungen bzw. aromatischen Kerne. Nur in diesem Fall ist es möglich, daß sich π-Elektronen in gemeinsamen Molekülbahnen befinden. Aus diesem Grund erleichtert die Kumulierung der Doppelbindungen nicht die Reduktion, da hier die π-Elektronensysteme aufeinander senkrechte Raumebenen besetzen.

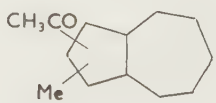
Um eventuelle polare Effekte des Auxochroms auszuschalten (z. B. die π-p-Konjugierung bei sauerstoff- oder stickstoffhaltigen Auxochromen), wird die sterische Hinderung der Koplanarität meistens am Beispiel der Substitution durch Alkylgruppen veranschaulicht. Alkylgruppen rufen bekanntlich polare Effekte in nur kleinerem Maße hervor.

Es wurde gefunden, daß die Alkylsubstitution in ortho-Stellung bei der Reduktion von Nitrobenzolen [2, 3], Acetophenon [3], Benzophenon [3], Azobenzolen [3] und Azulenmethylketonen [4] eine Verschiebung der Halbstufenpotentiale zu negativeren Werten verursacht.

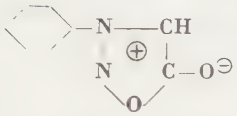




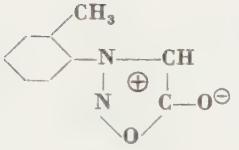




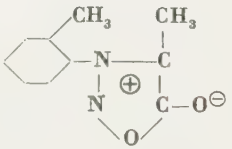
In letzter Zeit wurde [5] gezeigt, daß sich die sterische Hinderung der Koplanarität auch bei der Konjugierung zweier aromatischer Kerne auswirkt. Ein solches Beispiel kommt bei den Alkyl-phenylsydnonen vor, wo in alkalischen Lösungen eine vierelektronige Reduktion Phenylhydrazine ergibt. Für die Halbstufenpotentiale in 0,1 m NaOH wurden folgende Werte gefunden :



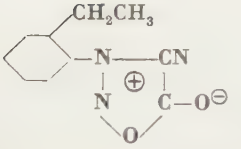
$-1{,}21_5$ V



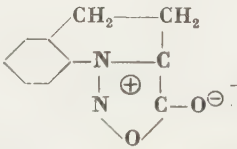
— 1,30 V (Δ — 0,085)



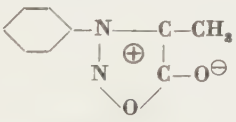
—1,44 V



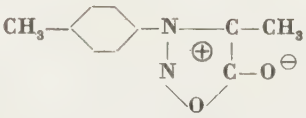
— 1,30 V (Δ —0,085)



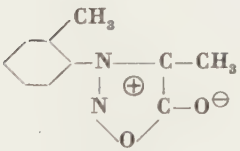
— 1,23 V



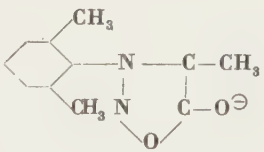
$E_{1/2}$ $-1{,}35_5$ V



—1,38 V
Δ —0,025



—1,44 V
Δ —0,085



—1,46 V
Δ —0,105

Substitution durch eine in para-Stellung befindliche Methylgruppe verursacht nur eine Verschiebung des Halbstufenpotentials um 0,025 V zu negativeren Werten. Der polare Effekt einer ortho-Gruppe soll bekanntlich von derselben Größenordnung sein, wie der einer in para-Stellung befindlichen Gruppe. Bei den o-Methylderivaten des 3-Phenylsydnons sowie des 3-Phenyl-4-methylsydnons ist die Verschiebung des Halbstufenpotentials zu negativeren Werten viel größer als bei dem p-Methylderivat und beträgt in beiden Reihen —0,085 V. Dies kann dadurch erklärt werden, daß durch Substitution mit einer Methylgruppe die Koplanarität der beiden Kerne gehindert wird. Einer der Kerne dreht sich aus der gemeinsamen Ebene aus (Abb. 1. und 2).

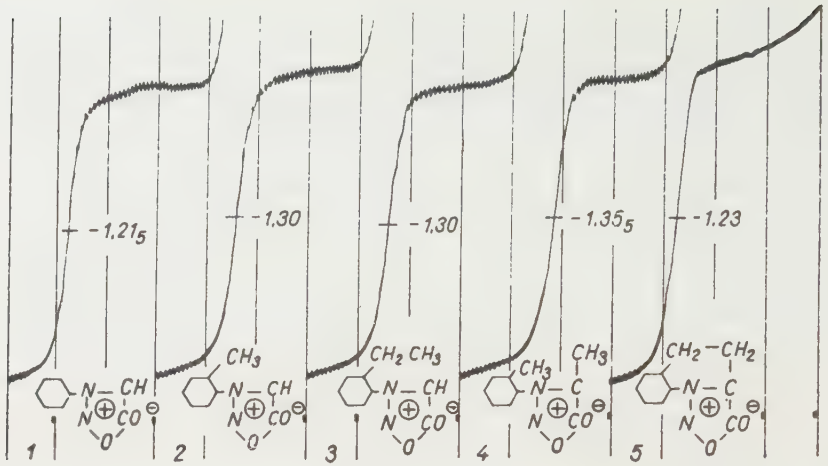


Abb. 1. Sterische Einflüsse auf die Sydnonreduktion

$5 \cdot 10^{-5}$m Sydnonlösung in 0,17m NaOH. (1) Phenylsydnon ; (2) 3-o-Tolylsydnon ; (3) 3-o-Äthylphenylsydnon; (4) 3-Phenyl-4-methylsydnon; (5) 3′,4′-Dihydrochinolo [1′,2′,c]-sydnon. Von 0,8 V, kath., ges. Kalomelelektrode, 200 mV/Absz.; h = 65 cm, Empf. 1 : 10

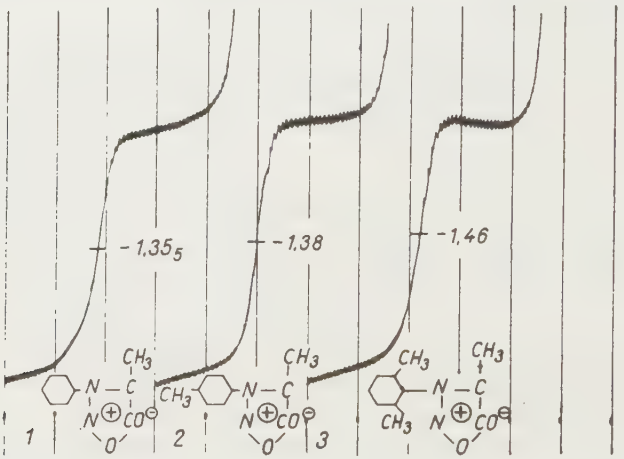


Abb. 2. Sterische Hinderung der Koplanarität bei der Sydnonreduktion

$5 \cdot 10^{-5}$m Sydnonlösung in 0,17m NaOH. (1) 3-Phenyl-4-methylsydnon ; (2) 3-p-Tolyl-4-methylsydnon ; (3) 3-(2,6-Xylyl)-4-methylsydnon. Von 1,0 V, kath., ges. Kalomelelektrode, 200 mV/Absz., h = 65 cm, Empf.: 1 : 10

Das Ersetzen der o-Methylgruppe mit einer o-Äthylgruppe beeinflußt das Halbstufenpotential praktisch nicht, weil dadurch die gegenseitige Lage des Phenyl- und Sydnonringes nicht mehr verändert wird, beweisend, daß es sich um einen sterischen Effekt handelt. Wäre die Potentialverschiebung in erster Reihe durch polare Effekte verursacht, so wäre bei dem Äthylderivat

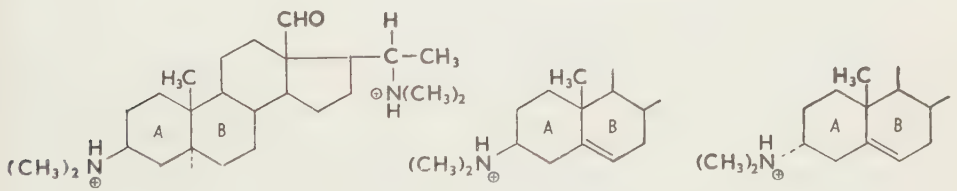
eine größere Verschiebung zu erwarten. In der Polarographie kann man nämlich in solchen Fällen, in denen ein Alkyl-Auxochrom einen polaren Effekt ausübt, eine Übereinstimmung mit dem Baker—Nathan-Effekt finden.

Die gegenseitige Lage der beiden Kerne kann durch zweifache o-Methylsubstitution nicht weiter verändert zu werden. Bei der di-ortho-Methylverbindung beobachtet man eine Verschiebung um weitere —0,020 V gegenüber der mono-ortho-Methylverbindung, also von derselben Größenordnung wie die, durch die polare Einwirkung (+I), der p-Methylgruppe verursachte (—0,025 V).

Durch den Ringschluß wird der Phenylkern wieder näher zur Ebene des Sydnonringes herangebracht. Dadurch wird das Halbstufenpotential bei der Verbindung mit anneliertem Ring um 0,21 V nach positiveren Werten im Vergleich zu der Verbindung mit offener Seitenkette (3-o-Tolyl-4-methylsydnon) verschoben. Gleichzeitig wird auch die induktive Wirkung der Methylgruppe in Stellung 4 verringert.

b) *Sterische Hinderung der Solvatation.* Eine Aldehydgruppe, die weder mit einer ungesättigten Bindung, noch mit einem benzenoiden Ring konjugiert ist, unterliegt in der Lösung oft einer Hydratation. Der Einfluß der Hydratation kann aus der pH-Abhängigkeit der Stufenhöhen sowie der Halbstufenpotentiale erkannt [6—8] werden.

Bei Dehydro-5,6-dihydrotetramethylholarrhimin **(I)**, Dehydrotetramethylholarrhimin **(II)** und Dehydrotetramethylholarrhidin **(III)** wurde eine Reduktionsstufe zwischen pH 7,5 und 10,3 beobachtet [9]. Bei höheren pH-Werten sind die Verbindungen nicht protonisiert und die entsprechenden basischen Formen sind unlöslich. Bei niedrigeren pH-Werten ist die Stufe durch Wasserstoffabscheidung verdeckt. Diese Stufe besitzt ein Halbstufenpotential ($E_{1/2} = -1{,}65$ V), das in dem erreichbaren pH-Bereich vom pH-Wert der Lösung unabhängig ist. Auch der Diffusionsstrom ist pH-unabhängig (Abb. 3.).

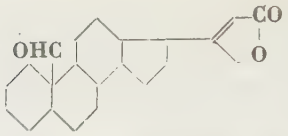


I

II

III

Das Verhalten dieser Verbindungen wurde mit dem der Steroidaldehyde vom Typus des Cymarins und Convallotoxins verglichen, die eine Aldehydgruppe in Stellung 11 tragen und die der polarographischen Reduktion [9—12]



bei −2,2 bis −2,4 V (wo jedoch die Reduktion des Laktonringes die Deutung erschwert) unterliegen. Bei einem ähnlichen Halbstufenpotential werden auch die gesättigten Terpenaldehyde [13] reduziert.

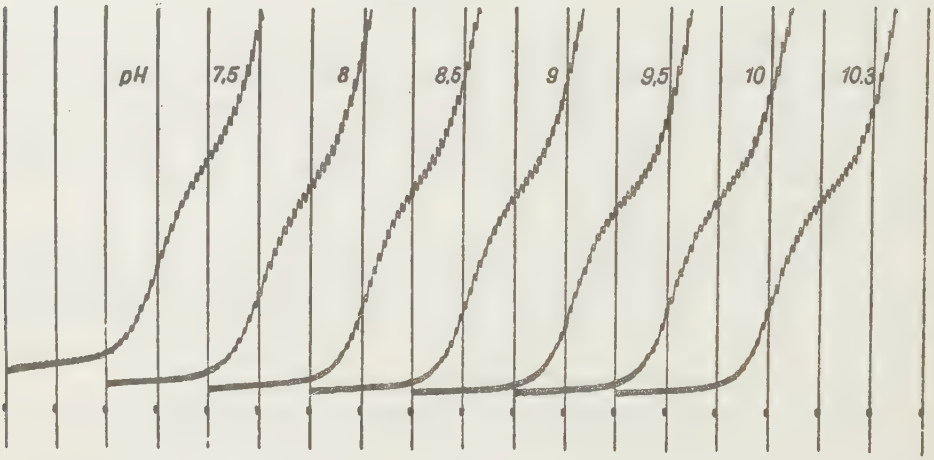


Abb. 3. Reduktionsstufen des Dehydrotetramethylholarrhimins

$3{,}1 \cdot 10^{-4}$m Dehydrotetramethylholarrhimin in Pufferlösungen nach BRITTON und ROBINSON. pH-Werte sind bei den Kurven angegeben. Von 1,3 V, kath., ges. Kalomelelektrode, 100 mV/Absz., Empf.: 1 : 20

Nur durch Kondensation mit primären Aminen ist es möglich, das Halbstufenpotential dieser Steroidaldehyde bis zu −1,6 V zu verschieben [14].

Die Aldehyde der Holarrhiminreihe unterscheiden sich von den besprochenen Verbindungen durch ein wesentlich positiveres Halbstufenpotential (um mehr als 0,6 V) und dessen Unabhängigkeit vom pH-Wert.

Auch der Vergleich dieser Aldehyde mit ihren Abkömmlingen mit Azomethingruppe führte zu überraschenden Ergebnissen. Bei den meisten bisher studierten Aldiminen verlief die Reduktion bei positiveren Potentialen als bei dem entsprechenden Aldehyd. Bei den der Holarrhiminreihe, findet die Reduktion der Oxime bzw. Aldimine bei negativeren Potentialen als die der freien Aldehyde statt, wahrscheinlich darum, weil bei den Holarrhiminderivaten die Carbonylgruppe in unhydratisierter Form vorliegt, was auch ihre pH-Unabhängigkeit sowie ihr wesentlich positiveres Halbstufenpotential erklärt. Beim Vergleich der Reduzierbarkeit der Carbonylverbindungen mit derjenigen ihrer stickstoffhaltigen Kondensationsabkömmlinge, wurde bisher stets die Reduktion der C=N-Bindung mit der Reduktion der hydratisierten

Carbonylform verglichen. Es kann deshalb nicht ausgeschlossen werden, daß die C=N-Bindung zwar bei einem positiveren Wert als die entsprechende hydratisierte Form reduziert wird, jedoch bei negativeren Halbstufenpotential als dasjenige der unhydratisierten Form.

Die Vorstellung einer sterischen Hinderung der Hydratation ist keine spezifisch polarographische Theorie. Durch diesen Einfluß wurden z. B. die

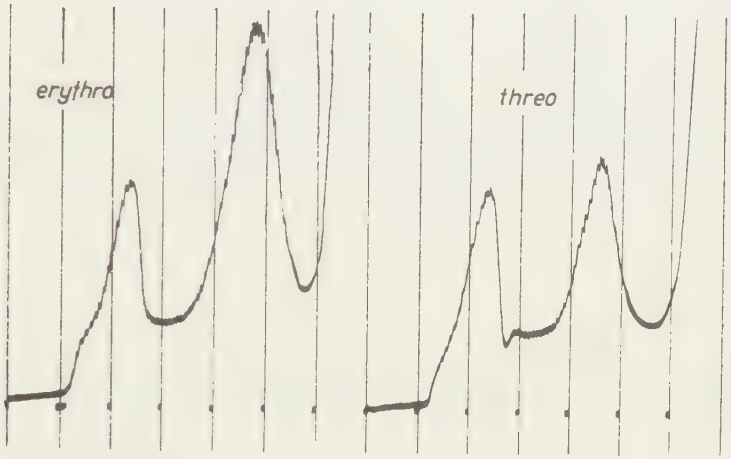


Abb. 4. Katalytische Stufen der Phenylcysteine
0,001m $CoCl_2$ + 0,1m NH_3 + 0,1m NH_4Cl + $3 \cdot 10^{-5}$m erythro- und threo-Phenylcystein. Von 0,8 V, kath., ges. Kalomelelektrode, 200 mV/Absz., Empf.: 1 : 300

Abweichungen von den isokinetischen Beziehungen bei manchen Carbonylverbindungen erklärt [15].

c) *cis- und trans-Isomerie* ist ein bekanntes Beispiel, wie sich die Stereoisomere entweder durch verschiedene Halbstufenpotentiale (wie bei den Azoverbindungen [16, 17], Oximen [18], ungesättigten Ketoverbindungen [19, 20, 21], bei Stilben [22], usw.) oder durch die Stufenhöhe bzw. pK-Werte (z. B. bei der Malein- u. Fumarsäure [23—26], Citracon- und Mesaconsäure [23] usw.) unterscheiden.

d) *Diastereoisomere.* Bei den optischen Antipoden können polarographisch keine wesentlichen Unterschiede in den Halbstufenpotentialen erwartet werden, da sich die beiden Isomere energetisch nicht unterscheiden. Dagegen müssen Unterschiede im polarographischen Verhalten der Diastereoisomere auftreten. Bisher wurden nur die beiden Epimere der α,α'-Dibrombernsteinsäure untersucht [27, 28]. Neben dem Unterschied im Reduktionsmechanismus wurde die erythro-Dibrombernsteinsäure bei positiveren Potentialen reduziert als die threo-Form. Bei den Anionen dieser Säure verläuft jedoch

die Reduktion des threo-Isomers leichter und bei weniger negativen Potentialen als bei der erythro-Form. Bei den Estern der Dibrombernsteinsäure war der Unterschied in den Halbstufenpotentialen der beiden Epimeren gering.

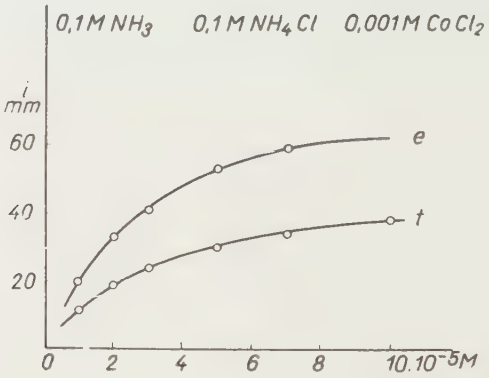


Abb. 5. Katalytische Stufen der Phenylcysteine
Abhängigkeit der Höhe des katalytischen Maximums von der Konzentration des erythro(e)- und threo(t)-Phenylcysteins. 0,1m NH_3, 0,1m NH_4Cl, 0,001m $CoCl_2$

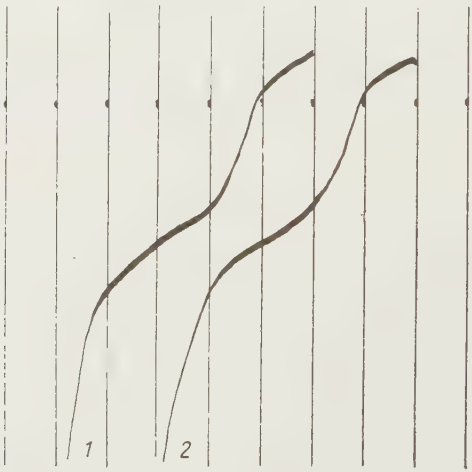


Abb. 6. Anodische Stufen der Phenylcysteine
Acetatpuffer pH 4,7, $1 \cdot 10^{-4}$m Phenylcystein. (1) erythro-, (2) threo-Form. Die Null-Linie des Galvanometers ist durch Punkte gekennzeichnet. Mit Rückgang von 0,4 V aufgenommen, anod.-kath., 200 mV/Absz., Empf.: 1 : 10

In letzter Zeit [29] wurden Unterschiede in den katalytischen Wirkungen der Diastereoisomere der Thiolverbindungen auf die Wasserstoffabscheidung beobachtet. In den ammoniakalischen Kobalt(II)-salzlösungen wurde bei der

erythro-Form des Phenylcysteins eine höhere katalytische Stufe beobachtet als bei der threo-Form (Abb. 4 und 5).

Der Unterschied ist einerseits durch die verschiedenen sauren Dissoziationskonstanten, anderseits durch die Differenzen in den Komplexbildungskonstanten zwischen Phenylcystein und Kobalt verursacht.

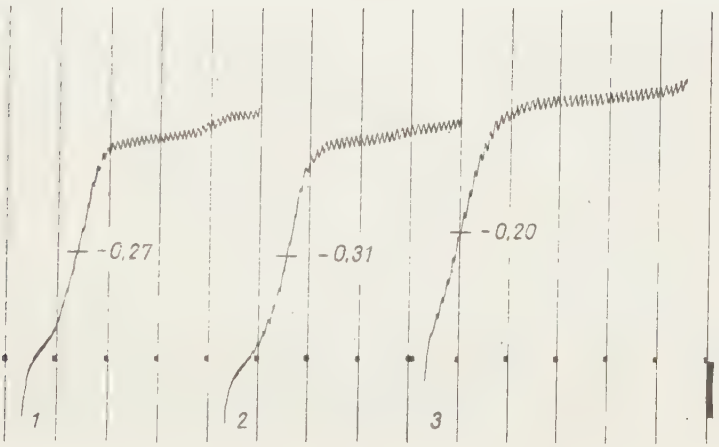


Abb. 7. Einfluß der Phenylcysteine auf die Reduktionsstufen des Hexaminocobaltichlorids. 0,001m $Co(NH_3)_6Cl_3$ + 1m NH_3 + 0,1m NH_4Cl + $5 \cdot 10^{-5}$m Phenylcystein. (1) erythro-; (2) threo-Phenylcystein; (3) ohne Zugabe des Phenylcysteins. Von 0 V, kath., ges. Kalomelelektrode, 200 mV/Absz., Empf.: 1 : 40

Auch die anodischen Stufen dieser Epimere unterscheiden sich voneinander vor allem durch den Verlauf der Adsorptionserscheinungen (Abb. 6).

e) *Konformation.* Der Einfluß der Konformation auf die polarographische Reduzierbarkeit organischer Verbindungen wurde bisher nur bei den Halogenderivaten des Hexachlorcyclohexens [30] verfolgt. Auch die Ergebnisse der Reduktion der Nitrocyclohexene [31] können durch de Konformation erklärt werden.

In letzter Zeit wurde [9] der Einfluß der geometrischen Konfiguration der komplizierten organischen Moleküle auf ihre Adsorptionseigenschaften

verfolgt, die verschiedene Kapazitätserscheinungen verursachen und sich durch Beeinflussung der polarographischen Maxima äußern.

Es wurde das Verhalten der Verbindungen **II** und **III** verglichen, welche sich nur durch die Lage der tertiären Aminogruppe in der Stellung 3 am Steroidskelett unterscheiden.

Bei dem α-Derivat **II** (sowie bei dem entsprechenden Alkohol und der Dehydroform mit Aminogruppe in α-Stellung **I**) wurde in 0,1n LiOH mit 50% Äthanol eine Kapazitätserscheinung beobachtet. Bei dieser Erscheinung

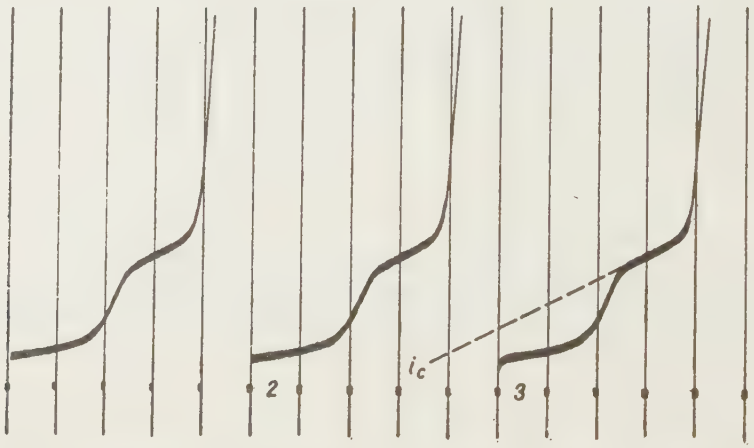


Abb. 8. Ladungsstromerniedrigung durch Alkaloide der Holarrhiminreihe

1n LiOH, 50% Äthanol, $2 \cdot 10^{-4}$ m Holarrhiminderivat. (1) Dehydro-5,6-dihydrotetramethylholarrhimin; (2) 5,6-Dihydrotetramethylholarrhimin; (3) Dehydrotetramethylholarrhimin. Von 1,2 V, kath., ges. Kalomelelektrode, 200 mV/Absz., Empf.: 1 : 7

wurde der Kapazitätsstrom unterdrückt. Erst nach Desorption des Steroids bei $-1{,}6$ V steigt der Kapazitätsstrom auf seinem Originalwert an. Bei dem β-Isomeren wurde kein ähnliches Verhalten beobachtet (Abb. 8).

Der Unterschied zwischen den Isomeren wurde auch bei der Maximaunterdrückung erkennbar. α-Derivate unterdrücken Sauerstoffmaxima viel stärker als β-Derivate. Die Konzentration, bei welcher die Maximumhöhe auf die Hälfte unterdrückt wird, ist bei der α-Form mehr als sechsmal kleiner als beim β-Derivat (Abb. 9 und 10).

Diese Ergebnisse zeugen dafür, daß das α-Derivat leichter adsorbierbar ist als die β-Form. Die Adsorption an der Quecksilberoberfläche erfolgt also leichter bei der Verbindung, bei welcher der Adsorptionsvorgang vom Rückenteil des Moleküls erfolgen kann.

Diese Feststellung ist in Überenstimmung mit den Versuchsergebnisse, die bewiesen, daß das Steroidmolekül bei einer Reihe von chemischen Reaktio-

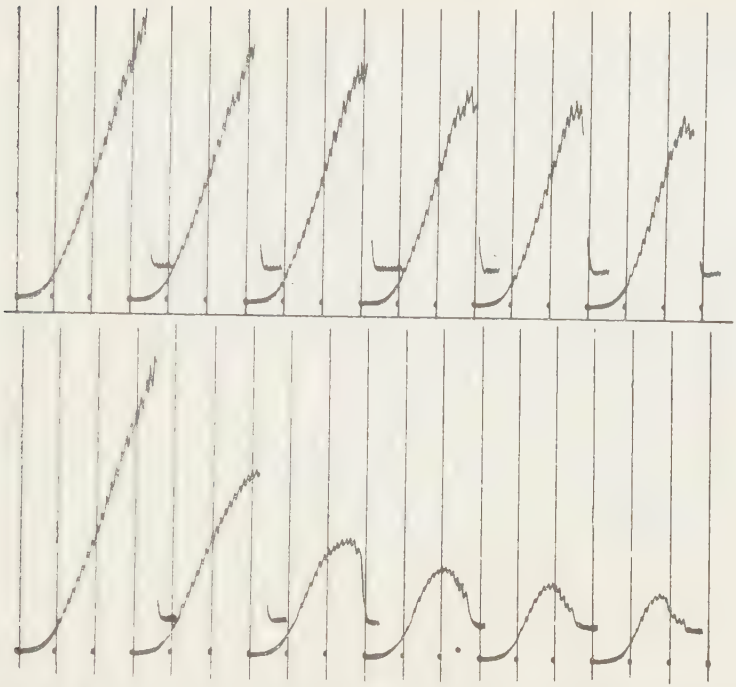


Abb. 9. Unterdrückung der Sauerstoffmaxima durch Holarrhiminderivate
Zu 20 ml 0,001m HCl wurden allmählich 0,1 ml 0,0005m Holarrhiminderivates zugegeben. Oben : β-Form-Dehydrotetramethylholarrhidin. Unten : α-Form-Dehydrotetramethylholarrhimin. Von 0 V, kath., Hg-Boden, Empf.: 1 : 200

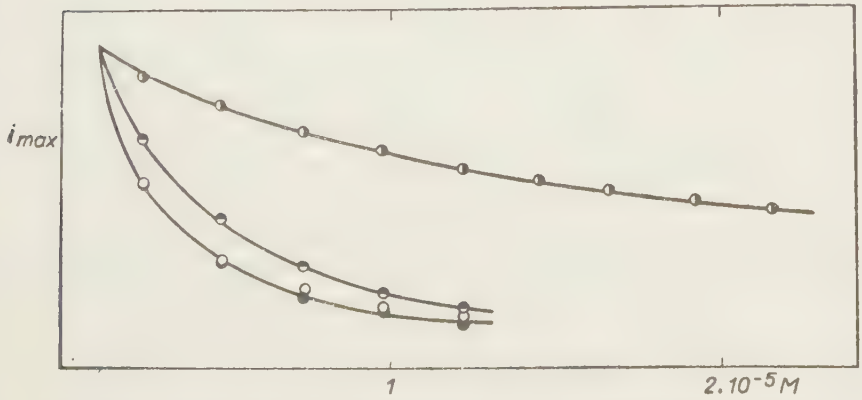
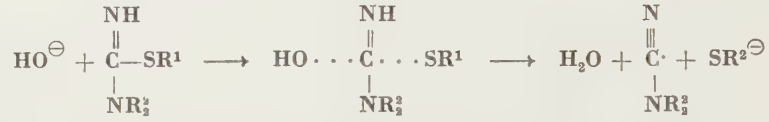


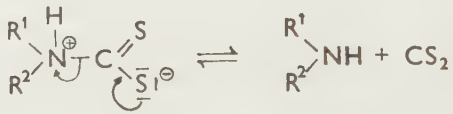
Abb. 10. Unterdrückung der Sauerstoffmaxima durch Holarrhiminderivate
Abhängigkeit der Höhe der Sauerstoffmaxima von der Konzentration der Holarrhiminderivate. Obere Kurve : β-Isomere. Untere Kurven : α-Isomere

nen dem Angriff des Reagens vom Rückenteil des Moleküls zugänglicher ist. Für dieses Verhalten schlug FIESER zutreffend die Bezeichnung *»the rule of the rear«* vor. Diese Regel wurde auch bei katalytischen Hydrierungen bestätigt, wo die Adsorption der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Hier ist es aber die Adsorption der Verbindung durch den Katalysator dieser Schritt.

f) *Homogenkinetik.* Endlich ermöglicht die Polarographie auch das Studium der Reaktionskinetik, aus welchem Gebiet in letzter Zeit der Großteil der Auskünfte über die sterische Anordnung der Moleküle gewonnen wurde. Als Beispiele werden hier von den von uns zuletzt studierten Reaktionen die Einflüsse der umfangreichen Substituenten R^1, R^2 bei der Reaktion des Isothioharnstoffes mit Basen [32]



und weiter der Zerfall der Dithiocarbaminate [33, 34] angegeben,



wo umfangreiche Alkyle R^1, R^2—wie Isopropyl oder Cyclohexyl—die Spannung der Bindung C--N erhöhen. Endlich konnte bei der Oxydation der nichtcyclischen threo- und erythro-1,2-Diole durch Perjodsäure [35, 36] der Einfluß des Konfiguration sowie der Alkylgröße auf die Reaktion des Zwischenproduktes mit Säure oder Base, welche hier der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist, nachgewiesen werden. In diesem Falle ist es mit Hilfe der polarographischen Methode möglich, ein Gemisch von threo- und erythro-Epimeren zu analysieren [36], bzw. die Konfiguration eines epimeren Paares zu bestimmen.

Die angegebenen Beispielen dienten als Hinweis auf die Möglichkeiten, die die polarographische Methode bei der Lösung stereochemischer Probleme bietet.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei Studium der Reaktivität der organischen Verbindungen durch polarographische Methoden kommen einerseits polare, andererseits sterische Wirkungen vor. In manchen Fällen ist es möglich, diese Wirkungen voneinander zu unterscheiden. Folgende Beispiele der sterischen Effekte werden besprochen:

a) Durch den sterischen Einfluß größerer Gruppen können Konjugationseffekte aufgehoben werden, wodurch die Halbstufenpotentiale zu negativeren Werten verschoben werden. Solche sterische Hinderung der Koplanarität wurde bei der o-Alkylsubstitution am Phenylkern der 3-Phenylsydnone beobachtet. Beim Ringschluß zu 3′,4′-Dihydrochinolo[1′,2′-c]-sydnon wird die Hinderung aufgehoben.

b) Eine sterische Hinderung der Solvatation wurde bei den Steroidaldehyden der Holarrhiminreihe mit einer Aldehydgruppe in Stellung 18 und verzweigter Kette in Stellung 17 nachgewiesen.

c) Die Diastereoisomere unterscheiden sich bei der katalytischen Wasserstoffabscheidung. Dies wurde für threo- und erythro-Phenylcystein in ammoniakalischen Kobaltsalzlösungen bewiesen. Die Erscheinung wird durch die Verschiedenheit der Dissoziations- und Komplexbildungskonstanten erklärt.

d) Steroide mit umfangreichen Substituenten in Stellung 3 unterscheiden sich voneinander durch ihre Adsorptionseigenschaften, je nachdem, ob die Gruppe in α- oder β-Stellung steht. Die bevorzugte Adsorption vom Rückenteil des Moleküls wurde durch Unterschiede im Maximaunterdrückungsvermögen sowie in den Kapazitätserscheinungen bewiesen.

e) Die Polarographie ermöglicht auch das Studium sterischer Effekte bei chemischen Reaktionen, wie es die vom Verfasser untersuchten Beispiele: die Reaktion der Isothioharnstoffe mit Basen, der saure Zerfall der Dithiocarbamincarbansäure und die Oxydation der Diole durch Perjodsäure bewiesen.

LITERATUR

1. P. Zuman: Chem. listy **48,** 94 (1954).
2. M. Fields, C. Valle, M. Kane: J. Am. Chem. Soc. **71,** 421 (1949).
3. Ch. Prévost, P. Souchay, Ch. Malen: Bull. Soc. Chim. France **1953,** 78.
4. R. Gerdil, E. Heilbronner: Helv. Chim. Acta **40,** 141 (1957).
5. P. Zuman: Z. physikal. Chem. **1958,** Sonderheft, 243.
6. K. Veselý, R. Brdička: Collection **12,** 313 (1947);
   R. Brdicka: Z. Elektrochem. **59,** 787 (1955); Chem. listy **48,** 1458 (1954); Collection **20,** 387 (1955).
7. R. Bieber, G. Trümpler: Helv. Chim. Acta **30,** 706, 971, 1109, 1286, 1534, 2000 (1947); **31,** 5 (1948).
8. W. Dirscher, H. U. Bergmayer: Naturwiss. **35,** 220 (1948); Ber. **82,** 291 (1949).
9. P. Zuman, K. Černy: Chem. listy. **52,** 1468 (1958).
9*a*. F. Šantavý, O. Čapka, J. Malínský: Collection **15,** 953 (1950).
10. G. Machata, F. X. Mayer, H. Jansch: Öster. Chem. Ztg. **53,** 108 (1952).
11. I. Šostenko, I. J. Uralova: Ž. obšč. chim. **21,** 143 (1951).
12. F. X. Mayer, H. Jansch, G. Machata: Mikrochem. **38,** 59 (1951).
13. K. Schwabe, G. Ohlhoff, H. Berg: Z. Elektrochem. **57,** 293 (1953).
14. P. Zuman, F. Šantavý: Chem. listy **45,** 393 (1952); Collection **18,** 28 (1953).
15. J. E. Leffler: J. Org. Chem. **20,** 1202 (1955).
16. A. Winkel, H. Siebert: Ber. **74,** 670 (1941).
17. W. M. Lauer, H. P. Klug, S.-A. Harrison: J. Am. Chem. Soc. **61,** 2775 (1939).
18. P. Souchay, S. Ser: J. Chim. Phys. **49,** C 172 (1952).
19. R. Pasternak: Helv. Chim. Acta **31,** 753 (1948).
20. Ch. Prévost, P. Souchay, J. Chauvelier: Bull. Soc. chim. France **18** [5] (1951).
21. A. Ryvolová: Chem. listy **50,** 1918 (1956).
22. F. Wessely, J. Wratil: Mikrochemie **33,** 248 (1947).
23. L. Schwarz: Chem. listy **26,** 485 (1932); Collection **7,** 326 (1935).
24. E. Vopička: Collection **8,** 349 (1936).
25. B. Warschowsky, P. J. Elving, J. Mandel: Anal. Chem. **19,** 161 (1947).
26. P. J. Elving, A. J. Martin, I. Rosenthal: Anal. Chem. **25,** 1082 (1953).
27. I. Rosenthal, P. J. Elving: J. Am. Chem. Soc. **73,** 1880 (1951).
28. P. J. Elving, I. Rosenthal, A. J. Martin: J. Am. Chem. Soc. **77,** 5218 (1955).

29. P. Zuman: Chem. listy **52,** 1468 (1958).
30. M. Nakazima, Y. Katumura, T. Okubo: Sborník I. mezinárod. polarograf. sjezdu, Teil. I., S. 173, Prag 1951.
31. G. W. Goward, C. E. Brocker, W. C. Wildman: J. Org. Chem. **20,** 378 (1955).
32. P. Zuman, M. Fedoroňko: Z. physikal. Chem. **209,** 376 (1958).
33. R. Zahradník, P. Zuman: Chem. listy **52,** 231 (1958).
34. P. Zuman, R. Zahradnik: Z. physikal. Chem. **208,** 135 (1957).
35. P. Zuman, J. Sicher, J. Krupička, M. Svoboda: Nature **178,** 1409 (1956); Chem. listy **51,** 1068 (1957).
36. P. Zuman, J. Krupička: Chem. listy **51,** 424 (1957).

STERIC EFFECTS IN ORGANIC POLAROGRAPHY

P. ZUMAN

(Polarographic Institute of the Czechoslovak Academy of Sciences, Prague)

Summary

The reactivity of organic compounds expressed by their polarographic half-wave potentials is influenced by polar as well as by steric effects of the substituents. In certain cases it is possible to separate these effects from each other. Certain examples of steric effects are discussed in detail, as the steric hindrance of coplanarity, the steric hindrance of solvatation, possibilities of distinguishing cis and trans isomers by polarography, of distinguishing diastereoisomers, further the consequences to be drawn from polarographic observations as regards the conformation of compounds. In each of the discussed groups, the applicability of polarographic methods for solving stereochemical problems is disclosed by adequate examples.

СТЕРИЧЕСКИЕ ВЛИЯНИЯ В ОРГАНИЧЕСКОЙ ПОЛЯРОГРАФИИ

П. ЗУМАН

(Полярографический институт Чехословацкой Академии Наук, г. Прага)

Резюме

Кроме полярных и полярно-стерических воздействий в органической полярографии имеется очень много областей, где вступают в силу главным образом стерические воздействия. Автор детально занимается стерическим торможением копланарности, стерическим торможением сольватации, возможностью различения изомеров цис- и транспутем полярографии, различением диастереоизомеров, а также выводами, сделанными на счет конформации из полярографических наблюдений. В каждой группе иллюстрирует примерами применяемость полярографических методов при решении стереохимических проблем.

Dr. Petr Zuman; Praha 3, Opletalova 25, ČSR.

CHEMISCH-TECHNOLOGISCHE SEKTION
CHEMICAL ENGINEERING SECTION
SECTION CHIMIQUE TECHNOLOGIQUE
СЕКЦИЯ ТЕХНОЛОГИЧЕСКОЙ ХИМИИ

TECHNOLOGISCHE PROBLEME DER AROMATISIERUNG MIT PLATINKATALYSATOREN

R. Birthler

(Böhlen b. Leipzig, DDR)

Eingegangen am 21. Mai 1958*

Nur wenige chemische Reaktionen haben eine so großartige industrielle Entwicklung erlebt, wie die Aromatenbildung. Zwei Verwendungszwecke sind es im besonderen, die der Aromatisierung eine so große Bedeutung verschafft haben:

a) die Herstellung von kompressionsfesten, hochoktanigen Motorentreibstoffen,

b) die Herstellung von reinen Aromaten.

Die technologische Durchführung des Verfahrens muß nicht unerheblich geändert werden, je nachdem die eine oder die andere Richtung das Produktionsziel bestimmt. Entsprechend der großen Bedeutung der technischen Aromatisierung ist bis jetzt eine kaum noch zu übersehende Zahl von Publikationen erschienen, weiterhin eine sehr große Zahl von verschiedensten Katalysatoren empfohlen worden, und die verfahrenstechnischen Probleme sind demzufolge auch nicht leicht zu überblicken.

In vorliegender Abhandlung sollen, bei bewußter Konzentration auf die neuesten Ergebnisse, nur die Fragen bei Verwendung eines Pt-Katalysators auf Trägersubstanz in Übersichtsform behandelt werden. Die hervorragende Bedeutung dieses Katalysators für die Aromatisierung geht schon aus früheren Arbeiten von Zelinsky [1] klar hervor, wenn auch die großtechnische Bedeutung dieser Arbeitsweise erst in den letzten Jahren erkannt wurde [2].

1. Einfluß der chemischen Zusammensetzung des Rohstoffes auf den Verfahrensgang der Aromatisierung

Da stets ein Gemisch der verschiedensten Kohlenwasserstoffgruppen im Rohstoff vorliegt und die Molekülgröße, der Verzweigungsgrad usw. innerhalb dieser Gruppen ebenfalls variiert, muß man mit einer Vielzahl an neben-

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 16. Mai 1958.

einander verlaufenden Reaktionen rechnen. In der folgenden kleinen Übersicht sollen die Vorgänge angedeutet werden, die bei den Bedingungen der katalytischen Aromatisierung möglich sind:

Reaktionen:	*Produkte:*
Dehydrierung der C_6-Naphthene	Aromaten
Isomerisierung der C_5-Naphthene	C_6-Naphthene
Spaltung der n-Paraffine	n-Paraffine, n-Olefine
Hydrierung der Olefine	n-Paraffine
Isomerisierung der n-Paraffine	i-Paraffine
Cyclisierung	Cycloparaffine
Dehydrocyclisierung (der i-Paraffine)	Aromaten

Druck, Temperatur und Katalysatorbelastung wirken sich verschiedenartig auf die thermodynamischen Gleichgewichte dieser Vorgänge aus und auch die Kinetik der einzelnen Reaktionen ist verschieden. Die verfahrenstechnischen Bedingungen müssen deshalb bei jedem Produkt der chemischen Zusammensetzung angepaßt werden, um optimale Ergebnisse zu erzielen.

1.1. Aromatisierung zwecks Erhöhung der Oktanzahl

Trotz des komplexen Reaktionsmechanismus können einige Teilvorgänge mit großer Sicherheit in ihrem Ablauf mit gleichbleibendem Ergebnis vorausgesetzt werden. Es ist z. B. bekannt, daß die C_6-Naphthene mit sehr hoher Reaktionsgeschwindigkeit selektiv in Aromaten verwandelt werden. Umgekehrt können stark paraffinische KW-Gemische nur mit verhältnismäßig schlechten Ausbeuten, mit speziell hergestellten Katalysatoren und der chemischen Zusammensetzung genau angepaßten verfahrenstechnischen Bedingungen optimal aromatisiert werden. Die Rolle der C_5-Naphthene aber z. B. ist schon sehr stark davon abhängig, ob die Erreichung von hohen Oktanzahlen oder die Erzeugung von Aromaten bezweckt wird.

Die Cyclopentane haben besonders bei den niederen Homologen einen höheren Oktanzahl-Mischwert als die aus ihnen gewinnbaren Aromaten [3]. Eine Aromatisierung der Leichtbenzine ist deshalb unzweckmäßig. Wenn also höhere Oktanzahlen erreicht werden sollen, kommen nur die sog. Schwerbenzine mit einem Siedebereich von über 90° C zum Einsatz, da bei steigendem Molekulargewicht auch bei den Cyclopentanen das Gleichgewicht zu Gunsten der Aromaten verschoben ist und die höheren Cyclopentane eine niedrigere Oktanzahl haben, als die entsprechenden Aromaten. Daß aber der Aromatengehalt allein die Oktanzahl eines Benzines nicht ausreichend beeinflußt, zeigt die folgende Zusammenstellung (Tabelle I). Hier wurde das in der Böhlener Reforming-Anlage zum Einsatz kommende Schwerbenzin der Braunkohlenteerhydrierung in engere Fraktionen geschnitten und untersucht:

Tabelle I

Siedebereich °C	Gehalt an Aromaten Vol%	MOZ
78— 92	8,4	60,4
89—100	9,0	58,8
98—113	18,4	59,0
115—127	12,0	45,3
124—136	16,6	47,8
133—145	17,4	42,6
147—178	18,8	35,5

Wenn man nun diese Fraktionen unter den Betriebsbedingungen des Reformingprozesses einzeln aromatisiert (Tabelle II), so ergibt sich die an sich bekannte, aber interessante Tatsache, daß die Zunahme des Aromatengehaltes den Oktanzahlanstieg nicht erklärt. Neben der Naphthendehydrierung und der Dehydrocyclisierung der Paraffine müssen also andere Sekundärreaktionen, wie Hydrocrackung, Isomerisierung, Cyclisierung eine nicht unbedeutende Rolle spielen. Diese Tatsache ist von großem Vorteil, denn würde man die heute verlangten hohen Oktanzahlen nur durch die Erhöhung des Aromatengehaltes erreichen wollen, so müßte man sehr hohe Aromatengehalte anwenden und würde verschiedene Nachteile solcher Benzine in Kauf nehmen müssen, z. B. die Erhöhung der Temperaturempfindlichkeit und eine höhere thermische Beanspruchung des Motors.

Tabelle II

Änderung der Aromatengehalte und der Oktanzahlen

Siedebereich °C	Zunahme nach Aromatisierung über Pt-Katalysator		
	d. Aromatengeh.	d. MOZ	d. MOZ nach Verbleiung
89—100	33,0	20,8	6,7
98—113	34,8	23,6	10,1
115—127	44,0	39,2	15,8
125—136	40,6	37,8	15,4
133—145	43,8	43,4	18,7
147—178	42,8	49,9	21,7

Besonders im Siedebereich über 125° ist die Oktanzahlerhöhung wesentlich größer als die Zunahme des Aromatengehaltes. Auf diese Erscheinung möchte ich am Schluß des Vortrages noch kurz zurückkommen.

1.2. Aromatisierung zur Gewinnung von Aromaten

Bei diesen Reaktionen spielt die Isomerisierung auch der niedrigsiedenden Cyclopentane eine große Rolle, da dadurch Cyclohexan und daraus Benzol gewonnen werden kann. Die isomerisierende Wirkung des Katalysators wird in solchen Fällen besonders wichtig sein, da ja die Naphthendehydrierung und die Isomerisierung im Bereich höherer Temperaturen leider entgegengesetzt durch die Temperatur beeinflußt werden. Wegen der späteren, leichteren Isolierung der erzeugten Aromaten wird man bei dieser Arbeitsweise sehr eng geschnittene Fraktionen zum Einsatz bringen, wodurch die technologischen Bedingungen nicht unerheblich beeinflußt werden.

2. Einfluß der verfahrenstechnischen Bedingungen auf die Aromatisierung

Im Rahmen eines kurzen Überblickes ist es leider nicht möglich, auf alle Einzelheiten dieser Zusammenhänge einzugehen. Es muß weiterhin berücksichtigt werden, daß zwar der Einfluß der verschiedenen verfahrenstechnischen Bedingungen bei reinen Stoffen oder im Gemisch mit wenigen Komponenten untersucht wurde, diese Resultate aber für die tatsächlichen Verhältnisse in der Praxis bindende Schlüsse nur bedingt zulassen.

Es sei deshalb gestattet, die wichtigsten Parameter und ihren Einfluß nur kurz zu behandeln. Auch hier muß darauf hingewiesen werden, daß man nie nur die Änderung des einen Parameters betrachten kann, sondern daß auch hier eine komplexe Beeinflussung von Druck, Temperatur, Belastung und Gas-Produkt-Verhältnis besteht.

2.1. Einfluß des Druckes

Der für die technische Aromatisierung in Frage kommende Druckbereich liegt zwischen 15—55 at. Allgemein kann gesagt werden, daß bei einem höheren Druck und bei Anwendung eines Pt-Katalysators der H_2-Partialdruck ansteigt. Dadurch werden die Dehydrierungs- und die Dehydrocyclisierungsvorgänge gehemmt, die Hydrokrackreaktionen gefördert. Je niedriger aber der H_2-Partialdruck fällt oder je höher der Gehalt an organisch gebundenen Heteroatomen im Einsatzprodukt ist, desto größer wird die Koksablagerung an der Katalysatoroberfläche. Durch die Ablagerung von Koks oder von Polymerprodukten am Katalysator geht aber dessen Dehydrieraktivität exponentiell zurück, wie dies RUDERSHAUSEN und WATSON [4] nachgewiesen haben. Man wird also den Druck unter Berücksichtigung der chemischen Zusammensetzung des Einsatzproduktes so wählen müssen, daß man nicht zu oft regenerieren muß, daß man aber auch mit optimaler Aromatengewin-

nung und Ausbeute arbeitet. Für den Bau einer Anlage wird die zu wählende Druckstufe entscheiden, ob man die Normen für ND64 oder für ND100 zu Grunde legen muß, was von großem Einfluß auf die Baukosten sein kann.

2.2. Einfluß der Temperatur

Die höhere Temperatur fördert praktisch alle in Frage kommenen Reaktionen bis zu einem gewissen Temperaturniveau. Das hier angedeutete Optimum ist in starkem Maße von der chemischen Zusammensetzung des Einsatzproduktes und von der Katalysatoraktivität abhängig. Nach eigenen Versuchen erfolgt die Aromatenbildung bei Temperaturen über 490—493° auf Kosten der für die Qualität des Endproduktes ebenfalls sehr bedeutenden iso-Paraffine. Eine höhere Temperatur bringt aber auch unbedingt höhere Vergasungsverluste mit sich. Eine große Rolle spielt außerdem der Temperaturabfall zwischen den einzelnen Reaktoren, bedingt durch den endothermen Grundcharakter der Reaktion, der je nach chemischer Zusammensetzung verschieden hoch sein kann. Zu starker Temperaturabfall im ersten Reaktor hat zu scharfe thermische Bedingungen im folgenden Zwischenvorheizer und dadurch Vergasungsverluste zur Folge. Bei modernen Anlagen hat man deshalb die Anzahl der Reaktoren von 3 auf 4 oder 5 erhöht, um dadurch die Temperaturspitzen zu vermeiden.

2.3. Katalysatorbelastung, Gas-Produkt-Verhältnis

Die Katalysatorbelastung wird bei uns in kg Einsatzprodukt/l Katalysatorraum/Stunde angegeben. Allgemein wird man mit den Werten 0,8—3,0 bei Pt-Katalysator operieren. Eine höhere Katalysatorbelastung hat normalerweise einen Rückgang der Aromatenbildung, einen Rückgang der Isomerisierung und einen Rückgang der Oktanzahl zur Folge. Die Produktausbeute steigt dagegen an. Es muß wohl an dieser Stelle nicht besonders betont werden, daß Einsatzstoffe mit hohen Naphthengehalten anders reagieren, als stark paraffinische Kohlenwasserstoffgemische. Auch aus wirtschaftlichen Erwägungen ist eine erhöhte Katalysatorbelastung von Vorteil und kann die Kapazität der Anlage wesentlich beeinflussen.

Beim Gas-Produkt-Verhältnis, ausgedrückt in Nm^3 Kreislaufgas/kg Einsatzprodukt, ist es vorteilhaft, mit hohen Werten, wie 1,5 : 1 bis 1,8 : 1 zu arbeiten. Bei modernen Anlagen mit hohen Durchsätzen würde die Aufrechterhaltung solcher Zahlen die Rohrdimensionen im Vorheizer z. B. ins wirtschaftlich Untragbare steigern. Man geht dort auf Werte von 0,7 : 1 bis 1 : 1 zurück und nimmt eine dadurch bedingte höhere Koksablagerung auf den Katalysator und häufigeres Regenerieren in Kauf.

3. Einfluß des Katalysators

Bei den katalytischen Vorgängen kann man heute auf Grund der tiefgründigen theoretischen Kenntnisse und der sehr zahlreichen experimentellen Ergebnisse von der rein empirischen Arbeitsweise abgehen. Die Katalysatoren werden der chemischen Zusammensetzung und den verfahrenstechnischen Gegebenheiten angepaßt. Die Auswahl der geeigneten Trägersubstanz, die Ermittlung der Mindestmenge an Platin für den Katalysator im Zusammenhang mit einem bestimmten Rohstoff erfordert zahlreiche Versuche. Wir prüfen deshalb die Katalysatoren unter Reaktionsbedingungen zunächst in einem Prüfofen mit mehreren Rohren von je 200 cm^3 Katalysatorinhalt [5]. Nachdem hier eine entsprechende Auslese erfolgt ist, werden die Katalysatoren in einem 2-Liter-Reaktor eingesetzt. Diese Anlage arbeitet schon mit Gaskreislauf, wenn auch unter isothermen Bedingungen. Die für den Einsatz in der Großanlage vorgesehenen Katalysatoren werden schließlich in einer Apparatur, die 50 Liter Kontaktinhalt hat und mit 5 Reaktoren, die unter adiabatischen Bedingungen arbeiten, ausgerüstet ist, geprüft.

Neben der Eignung als Katalysator muß die optimale Teilchengröße ermittelt werden, da es sich gezeigt hat, daß durch geringere Teilchengröße des Katalysators deutliche Verbesserungen der Reformingreaktionen eintreten. Auf die Lebensdauer des Katalysators haben verschiedene Stoffe einen Einfluß. Zu wenig oder zu viel H_2O im Einsatzprodukt schädlich. Größere Mengen an organischen Heteroatomen vergiften den Katalysator genau so, wie Spuren von Pb, As oder V.

Sollen stark paraffinische Produkte aromatisiert werden, so müssen bifunktionelle, Katalysatoren [6], d. h. solche mit Al_2O_3—SiO_2 als Trägersubstanz, Verwendung finden. Auch kann man die Aktivität bei solchen Katalysatoren durch Zusatz von Fluorverbindungen zum Katalysator oder durch Zusatz von niederen organischen Chlorverbindungen verbessern. Von großer Bedeutung ist auch die Frage der Katalysatorfüllung in den einzelnen Reaktoren. Orocko [7] gibt hierfür unter anderem einen recht brauchbaren Berechnungsgang an.

4. Schärfe der Reaktionsbedingungen

Die anfangs propagierten nichtregenerativ arbeitenden Pt-Verfahren lassen nur eine milde Aromatisierung zu, und die Oktanzahl-Ausbeute-Kurve eines solchen Prozesses ist im Vergleich mit regenerativ arbeitenden Verfahren ungünstig [8]. Die Oktanzahlanforderungen an die gewonnenen Produkte sind aber heute sehr hoch und man versucht deshalb, durch Anwendung schärferer Reaktionsbedingungen (hohe Temperatur, niedriger Druck, niedrige Katalysatorbelastung usw.) dieses Ziel zu erreichen. Die Folge davon

Tabelle IIIa

Reformieren von Fraktionen mit engem Siedebereich

		Fraktion			
		bis 130°		über 130°	
		Einsatzprodukt	Reformat	Einsatzprodukt	Reformat
Aromaten:					
Benzol	Vol. %	2,2	3,8	—	0,9
Toluol	„	8,9	21,4	—	3,6
Äthylbenzol	„	1,5	1,5	0,8	2,3
p- und m-Xylol	„	—	7,3	2,1	4,3
o-Xylol	„	—	8,3	2,8	5,6
Isopropylbenzol	„	—	—	2,3	2,6
n-Propylbenzol	„	—	—	2,1	2,4
Naphthene:					
Methylcyclopentan	„	0,8	0,3	—	0,4
Cyclohexan	„	2,6	0,5	—	0,2
1,3-Dimethylcyclopentan	„	5,3	—	—	0,1
Methylcyclohexan	„	12,0	—	—	0,3
Äthylcyclopentan	„	3,6	0,1	—	0,1
1,2,4-Trimethylcyclopentan	„	2,5	0,6	—	—
1,3 u. 1,4-Dimethylcyclohexan, 1-Methyl-2-Äthylcyclopentan	„	1,0	—	—	0,1
1,2-Dimethylcyclohexan, Äthylcyclohexan, n- u. i-Propylcyclopentan	„	1,2	—	5,7	0,3
Höhere Cyclopentane und Hexane zw. 136—138°	„	3,0	—	6,1	0,8
Höhere Cyclopentane und Hexane zw. 141—142°	„	—	—	4,5	2,3
Höhere Cyclopentane und Hexane zw. 147—155°	„	—	—	7,5	1,5
Propylcyclohexan, Butylcyclopentan	„	—	—	4,6	0,2
Rückstand + Verluste	Vol. %	5,2	12,9	36,5	41,4

Bemerkung:

Bei der Analyse wurde nur bis 160° destilliert.

ist häufigere Regeneration des Katalysators. Eine zu häufige Regeneration wirkt sich aber apparativ ungünstig aus, und wir mußten neue Metall-Linsen und eine neue Wärmeaustauscher-Konstruktion [9] einführen, um diesen Schwierigkeiten zu begegnen.

Tabelle IIIb

(Fortsetzung von IIIa)

		Fraktion			
		bis 130°		über 130°	
		Einsatzprodukt	Reformat	Einsatzprodukt	Reformat
Paraffine:					
2,2-Dimethylbutan, n-Pentan	Vol. %	—	2,5	—	2,2
2,3-Dimethylbutan 2,und 3-Methylpentan	„	—	1,1	—	1,4
n-Hexan	„	5,2	3,8	—	2,1
2,2- u. 2,4-Dimethylpentan	„	3,9	2,8	—	0,9
2,3-Dimethylpentan 2- u. 3-Methylhexan	„	6,6	8,7	—	1,8
n-Heptan	„	16,7	4,8	—	0,7
2,2-Dimethylhexan	„	5,0	1,4	—	0,6
2,2- u. 2. 4- u. 2,5-Dimethylhexan	„	1,8	10,1	—	1,9
2,3-Dimethylhexan	„	0,7	0,9	—	0,8
2-, 3- u. 4-Methylheptan	„	2,2	0,8	—	0,5
n-Octan	„	8,1	2,4	2,5	1,7
2,5-, 2,6- und 3,3-Dimethylheptan	„	—	1,7	2,0	6,6
2-,3- u. 4-Methyloctan	„	—	2,3	4,7	4,0
n-Nonan	„	—	—	12,4	3,4
2,6-, 3,5-, 2,5- und 2,7-Dimethyloctan	„	—	—	3,4	2,0
Rückstand + Verluste	Vol. %	5,2	12,9	26,5	41,4

Bemerkung:

Bei der Analyse wurde nur bis 160° destilliert.

Um auch bei scharfen Reaktionsbedingungen günstige Periodenlängen zu erreichen, werden die verschiedensten verfahrenstechnischen Modifikationen angewandt, wie z. B.

a) Anwendung von 5 Reaktoren, von denen einer (Swing-Reaktor) immer regeneriert wird,

b) Herauslösen der Aromaten aus dem Abstreifer und Rückführung der Restbenzine in den Prozess,

c) Kombination der Leichtbenzin-Isomerisierung mit der Aromatisierung des Schwerbenzines,

d) Unterteilung des Schwerbenzines in zwei Fraktionen und unterschiedliche Behandlung dieser [10].

Besonders über die Möglichkeiten der unter *d)* genannten Arbeitsweise möchte zum Schluß noch einiges gesagt werden.

Wie aus der in Tabelle III gezeigten Zusammensetzung — Analysenmethode [11] — hervorgeht, sind die zwei Fraktionen recht unterschiedlich zusammengesetzt. Die niedrig siedende Fraktion bis 130° C hat z. B. mehr Naphthene und weniger Aromaten als die über 130° siedende Fraktion. Diese Fraktionen wird man also unter verschiedenen Bedingungen behandeln müssen. Die *schwere Fraktion* wird man bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck behandeln, wodurch ihre Neigung zur Koksbildung verringert wird. Durch das Fehlen der leichteren Fraktionen wird die Isomerisierung und die sekundäre Aromatisierung der schweren Fraktionen gefördert, bei deutlich ausgeprägten Hydrokrackreaktionen. Die leichtere Fraktion muß scharf behandelt werden, also bei höherer Temperatur und niederem Druck. Eine geschickte Kombination dieser Arbeitsweise in der Form, daß zuerst die schwere Fraktion durch die Reaktoren geht und die leichte Fraktion erst in den letzten Reaktoren zugesetzt wird, bringt interessante technologische und thermodynamische Verbesserungen des Prozesses mit sich.

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der großtechnischen Aromatisierung hat sich am besten das mit Pt-Tonerde-Katalysatoren arbeitende Verfahren bewährt.

Die chemische Zusammensetzung der Einsatzstoffe und die verfahrenstechnischen Bedingungen beeinflussen die Ergebnisse der Aromatisierung sehr unterschiedlich, je nachdem, ob höhere Oktanzahlen oder die Erzeugung von reinen Aromaten angestrebt werden.

An Hand einiger Ergebnisse aus der Böhlener (DDR) Großanlage wird die besondere Rolle der Isomerisierung neben der Aromatenbildung gezeigt. Eingehender behandelt werden noch der Einfluß des Druckes, der Temperatur, der Katalysatorenbelastung und des Katalysators selbst. Die in der letzten Zeit verlangten sehr scharfen Reaktionsbedingungen ,bei diesen Prozessen können nur durch besondere Maßnahmen erreicht werden, von denen einige angeführt werden.

LITERATUR

1. N. D. Zelinsky: Ber. **44,** 3121 (1911); **45,** 3678 (1912).
2. V. Haensel: Petrol. Refiner **29,** 131 (1950).
3. C. G. Kirkbride: Petrol. Process **6,** 603 (1951).
4. C. G. Rudershausen, C. G. Watson: Chem. Engng. Sci. **3,** 110 (1954).
5. R. Birthler, Chr. Szkibik: Freiberger Forschungshefte **A36,** 42 (1955).
6. H. Heinemann und Mitarb.: Brennstof-Chemie **35,** 368 (1954).
7. Oroćko: Kinetische Berechnung für Durchflußreaktoren bei der Synthese flüssiger Treibstoffe (Gostoptechizdat) 1947.
8. M. Sittig, W. Waren: Petrol. Refiner **34,** 230 (1955).
9. R. Birthler: Freiberger Forschungsheft **A17,** 29 (1953).
10. Französisches Patent 1 074 682.
11. M. Wagner und Mitarb.: Chem. Technik **9,** 407 (1957).

PROBLEMS OF PROCESSING IN AROMATIZATIONS CARRIED OUT BY PLATINUM CATALYSTS

R. BIRTHLER

(Böhlen, DDR)

Summary

In the case of aromatizations carried out on a large scale, methods operated by platinum catalyst on alumina carrier gave the best results.

The yields of aromatization are rather differently affected by the chemical composition of the substances applied and by the operating conditions of processing which should be chosen on the consideration as to whether products of higher octane numbers or pure aromatic compounds should be obtained.

On the basis of some data from the large-scale plant Böhlen, the author proves, in addition to the formation of aromatics, the particular role played by isomerization. Also the roles of pressure, temperature, catalyst output and catalyst itself are discussed in detail. The extremely vigorous reaction conditions recently prescribed require particular techniques in processing, some of which are mentioned by the author.

ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ АРОМАТИЗАЦИИ ПРОИСХОДЯЩИЕ С ПОМОЩЬЮ ПЛАТИНОВЫХ КАТАЛИЗАТОРОВ

Р. БИРТЛЕР

(Болен, Германская Демократическая Республика)

Резюме

При ароматизации в крупнопроизводственном масштабе лучше всего оправдал себя метод, проводившийся с катализаторами платина-глинозем.

Химический состав применяемых веществ и технические условия применяемого метода очень различно влияют на результат ароматизации в зависимости от того, нужно-ли стремиться к получению соединений с более высоким октановым числом, или-же к получению чисто ароматических соединений.

На основании нескольких данных Боленского завода автор указывает на особую роль изомеризации при образовании ароматических соединений. Подробно занимается кроме этого давлением, температурой, нагрузкой катализатора и ролью самого катализатора. Требуемые в последнее время интенсивные условия реакции при этих процессах достигаются только при соблюдении особых мероприятий. Автор приводит некоторые из них.

Dr. Ing. Richard BIRTHLER; Böhlen (Kreis Borna), Streitteich 14. DDR.

EINFLUSS VON SPURENVERUNREINIGUNGEN BEI DER ALKALICHLORIDELEKTROLYSE MIT QUECKSILBERKATHODE

A. Czernotzky

(VEB Chemiewerk Nünchritz, DDR)

Eingegangen am 7. Juni 1958*

Das Studium des Einflusses von Spurenverunreinigungen bei der Chloralkalielektrolyse mit Quecksilberkathode hat erhebliches wirtschaftliches Interesse. Als Ende der zwanziger Jahre der Bedarf an reiner, vor allem chlorid- und silikatarmer Natronlauge mit dem Aufbau der Viskose-Kunstfaserproduktion in Europa eine stark ansteigende Tendenz nahm, wurden in größerem Umfang Chloralkalielektrolysen nach dem Amalgamverfahren gebaut. Man begann zu erkennen, welcher Wert einer sorgfältigen Reinigung der Sole von möglichst allen Begleitstoffen zuzumessen ist. Von einer Beherrschung der damit zusammenhängenden Verhältnisse konnte damals aber noch keine Rede sein. In den Vereinigten Staaten wurden Anfang der dreißiger Jahre einige Quecksilberelektrolysen als nicht betriebssicher wieder abgetragen und durch Diaphragmenzellen ersetzt. Die Abneigung gegen die Quecksilberzellen war dort so stark, daß im Jahre 1945 von der großen Chlorproduktion der USA nur 5% in Quecksilberzellen erzeugt wurde, während zu dem gleichen Zeitpunkt in Deutschland 70% der Ätzalkaliproduktion aus Quecksilber- und 30% aus Diaphragmenzellen stammte. Nach Bekanntwerden der europäischen, insbesondere der deutschen Erfahrungen nach Beendigung des zweiten Weltkrieges setzte auch in USA ein rascher Aufschwung des Verfahrens mit Quecksilberkathode ein.

Es ist bekannt, daß bei der Elektrolyse in der Chlorzelle vor allem störend wirken mehrwertige Metallionen im Elektrolyten, insbesondere Erdalkalien und Magnesium, aber auch Eisen, Titan, Vanadium, Molybdän und Chrom, sowie vielleicht noch einige weitere Metalle in äußerst geringer Konzentration. Diese bewirken eine Herabsetzung des Wasserstoffpotentials an der Kathode gegen die Alkalichloridlösung, was einerseits die Stromausbeute verschlechtert, andererseits gefährliche Betriebszustände hervorrufen kann, wenn in dem anodisch entbundenen Chlor die Explosionsgrenze des Wasserstoffs im Chlor erreicht wird. Solche Gemische explodieren schon durch

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 16. Mai 1958.

Belichtung. Der Wasserstoffgehalt im Chlor ist daher ein empfindliches Kriterium für einen ordnungsgemäßen Zustand einer Amalgamelektrolyse und wird überall in kurzen Zeitabständen gemessen oder kontinuierlich registriert.

In der folgenden Tabelle wird die Solezusammensetzung und der Wasserstoffgehalt im Chlor angegeben und zwar Durchschnittswerte von drei deutschen Elektrolyseanlagen und anschließend Werte für die De Nora- und Mathieson-Zelle nach Literaturangaben.

	CaO mg/l	MgO mg/l	Fe mg/l	Na_2SO_4 g/l	$NaClO_3$ g/l	% H_2 im Chlor
Anlage 1.....	2—3	<1		2—3	5	0,3
Anlage 2.....	140	16	0,2	6—12	6—15	0,3—0,5
Anlage 3.....	5—800	<10		3	0,2	1,3—1,5
De Nora 20 T-Zelle .	1200	100	1	3		~1
Mathieson E 8-Zelle ..	$CaSO_4$ gesätt.	10	0,1	~5	bis 10	1

Verschiedene Angaben der Literatur über den Einfluß von Spurenelementen beziehen sich auf Labortests, wobei die Wasserstoffentwicklung beim Schütteln von — gegebenenfalls gepufferter — Sole mit Amalgam gemessen wurde [1]. Diese Methodik weicht nicht unerheblich von den Arbeitsbedingungen in industriellen Zellen ab, in denen die Sole bekanntlich heiß, chlorgesättigt und demgemäß im sauren Bereich liegt. Wesentlich aufschlußreicher sind Messungen an unter Strom befindlichen Elektrolysezellen, womöglich Daueruntersuchungen an ganzen Elektrolyseanlagen. Es bleibt in jedem Falle des Geschicklichkeit des Beobachters überlassen, sich überdeckende Effekte aufzuzeigen und zu interpretieren.

Linari und Bonfiglio [2] haben in der Montecatini-Anlage Bussi in Italien Versuche mit Steinsalz- und Seesalzsole mit einer Gruppe von 70 Quecksilberzellen bei einer kathodischen Stromdichte von 1430 A/m² durchgeführt, wobei die Anlage über mehrere Wochen mit Sole betrieben wurde, in der der Calcium-, Magnesium- und Chloratspiegel variiert wurde. Die Sole enthielt nach ihren Angaben nur kleine Mengen an Eisensalzen. Sie schließen aus ihren Versuchen, daß hauptsächlich das Magnesium, weniger jedoch das Calcium einen Einfluß auf die Wasserstoffbildung in der Chlorzelle hat. Die Wasserstoffwerte lagen zwischen 1 und 3,6% und genügen damit keinesfalls den heutigen Ansprüchen. Demgegenüber sei angeführt, daß der Wasserstoffgehalt der deutschen Alkalichloridelektrolysebetriebe mit Quecksilberkathode im Dauerbetrieb etwa zwischen 0,3 und 1,1% liegt. Diese Werte

beziehen sich auf eine Stromdichte bis $D_A = 4000$ A/m² und Soletemperaturen von 80° C und höher.

Wir haben vor einiger Zeit den Einfluß einiger Verunreinigungen beim Anfahren einer Elektrolyse von 100 Zellen untersucht und fanden die in Abb. 1 wiedergegebenen Zusammenhänge zwischen dem Wasserstoffgehalt in Chlor und dem Calcium- und Eisenspiegel in der Sole. Innerhalb einer Stunde fiel der Wasserstoffgehalt von 2,4 auf 1,5%, gleichzeitig der CaO-Spiegel von 0,5 auf 0,2 g/l. Er sank dann innerhalb von acht Stunden auf 0,12 g/l, bei einem gleichzeitigen MgO-Gehalt von etwa 0,015 g/l. Hingegen sank der Eisen-

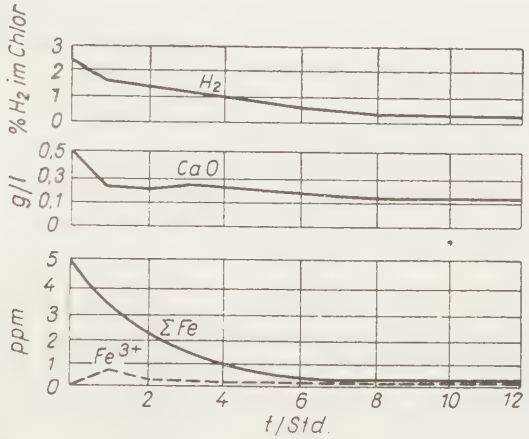


Abb. 1. Einfluß der Verunreinigungen in der Reinsole

gehalt von anfänglich 5 ppm (5 mg/l) nach einer Stunde auf 3 ppm und erreichte erst nach acht Stunden 0,2 ppm, von welchem Zeitpunkt ab der Wasserstoffgehalt konstant bei 0,3% blieb. Wir schließen daraus, daß dem Eisenspiegel in der Sole eine hervorragende Rolle bei der Wasserstoffbildung in der Chlorzelle zukommt. Eine Verunreinigung der Sole durch Eisen ist stets gegeben, z. B. wenn bei Zellen mit Stahlboden der Quecksilberfilm an einzelnen Stellen unterbrochen ist und die chlorhältige Sole mit dem Stahl in direkte Berührung kommt.

Außer den soeben genannten Verunreinigungen bestehen Störungsmöglichkeiten z. B. durch Titan, Molybdän, Chrom und Vanadium. Die Abschaffung der Spurenverunreinigungen geschieht teils durch Adsorption im sogenannten Fällschlamm bei der alkalischen Solereinigung an Calciumcarbonat und Magnesiumhydroxyd, teils über das Amalgam in die Amalgamzersetzungszelle und von dort in die produzierte Lauge (Abb. 2). Welchen Anteil diese beiden Wege in einem konkreten Fall für die Abschaffung einer Spurenbeimengung haben, ist nicht bekannt.

Aus den Untersuchungen von ANGEL und Mitarbeitern [1] wissen wir, daß der durch Molybdän, Chrom und Vanadium hervorgerufene Effekt etwa gleich zu bewerten ist. Die Vanadiumkonzentration in der Sole kann aus dem Vanadiumgehalt des Anodengraphits berechnet werden.

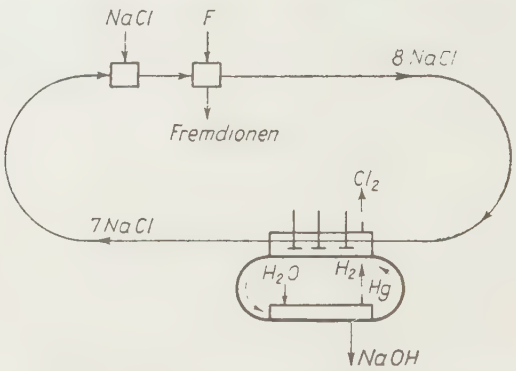


Abb. 2. Schema der Alkalichlorid-Zelle mit Solekreislauf

Unter diesen Voraussetzungen ergeben sich die zulässigen Konzentrationen bei einem Wasserstoffgehalt von 0,3% im Chlor bei einer Stromdichte von etwa 4000 A/m² und einer Soletemperatur um 80° C wie folgt

	g/l
Ca	10^{-1}
Mg	10^{-3}
Fe	$3 \cdot 10^{-4}$
Ti	$\sim 10^{-4}$
Mo, Cr, V	$10^{-5} \ldots 10^{-6}$

LITERATUR

1. ANGEL, u. LUNDEN: J. Electrochem. Soc. **99**, 435 (1952)
ANGEL, BRÄNNLAND: J. Electrochem. Soc. **99**, 442 (1952)
ANGEL, LUNDEN, BRÄNNLAND: J. Electrochem. Soc. **100**, 39 (1953).
2. LINARI, BONFIGLIO: Chim. e Ind. (Milano) **19**, 252 (1937).

ZUSAMMENFASSUNG

Bei der wäßrigen Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathode ist es erforderlich, mehrwertige Metallionen aus der Sole weitestgehend zu entfernen, da diese eine Herabsetzung des Wasserstoffpotentials an der Kathode gegen die Alkalichloridlösung bewirken, was einerseits die Stromausbeute verschlechtert, andererseits gefährliche Betriebszustände hervorrufen kann, wenn in dem anodisch entbundenen Chlor die Explosionsgrenze des Wasserstoffs im Chlor erreicht wird. Es wird gezeigt, daß insbesondere dem Eisen ein wesentlicher Anteil an der Wasserstoffentwicklung zukommt.

EFFECT OF TRACE CONTAMINATIONS ON THE ELECTROLYSIS OF ALKALI CHLORIDE CARRIED OUT BY MERCURY CATHODES

A. CZERNOTZKY

(VEB Chemiewerke Nünchritz, DDR)

Summary

On the industrial electrolysis of aqueous solutions of alkali chlorides carried out by mercury cathodes, it is essential to completely remove the ions of polyvalent metals from the sols. Namely, the potential of hydrogen existing on the cathode against the solution of alkali chloride is reduced by the presence of contaminations. In this way, on one hand, the utilization of electric current decreases and, on the other hand, the plant is exposed to explosion hazards when the quantity of gaseous chlorine liberated on the anode attains the explosion limits of chlorine in hydrogen. It is pointed out by the author that particularly the iron ions play an essential role in the evolution of hydrogen.

ВЛИЯНИЕ МИКРОЗАГРЯЗНЕНИЙ ПРИ ЭЛЕКТРОЛИЗЕ ХЛОРИСТЫХ ЩЕЛОЧЕЙ, ПРОВОДИМОМ РТУТНЫМ КАТОДОМ

А. ЧЕРНОЦКИЙ

(Химический завод Нюнхриц ВЕБ, г. Нюнхриц, Германская Демократическая Республика)

Резюме

При электролизе водного раствора хлористых щелочей, проводимом ртутным электродом, является очень важным как можно совершенное устранение многовалентных ионов металлов. Так как, последние снижают потенциал водорода, имеющийся между катодом и раствором хлористых щелочей, что с одной стороны ухудшает использование тока, а с другой стороны может создать опасные производственные условия, если в выделяющемся на аноде хлор-газе содержание водорода достигает предела взрыва в хлоре. Автор показывает, что в выделении водорода особенно значительную роль играет железо.

Dr. Adolf Czernotzky; VEB Chemiewerk Nünchritz, 2, üb. Riesa, DDR.

DAS WIRBELSCHICHT-ROSTVERFAHREN DER BASF

W. Danz

(Badische Anilin- & Sodafabrik A. G., Ludwigshafen am Rhein)

Eingegangen am 7. Juni 1958*

Im Jahre 1921 beschäftigte sich Fritz Winkler in der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik in Ludwigshafen am Rhein zum ersten Male intensiv mit der Durchführung von Reaktionen zwischen Gasen und Feststoffen im aufgewirbelten Zustand und erzielte mit der großtechnischen Entwicklung des »Winkler-Generators« bei der Vergasung von Kohle bedeutende Erfolge. Winkler und seinen Mitarbeitern gelang es damit, die chemische Technik um ein Verfahren zu bereichern, das neue und interessante technische Möglichkeiten eröffnete. Innerhalb weniger Jahre wurde der »Winkler-Generator« zu einem festen Begriff und fand weite Verbreitung in der Welt.

Nach dem zweiten Weltkrieg, als die Schwefelkies-Röstanlagen in der Schwefelsäure-Fabrik der Badischen Anilin- & Soda-Fabrik zum größten Teil zerstört waren, wurde das Prinzip der Wirbelschicht-Reaktion von Adolf Johannsen und seinen Mitarbeitern auch auf die Röstung von sulfidischen Erzen übertragen und das »Wirbelschicht-Röstverfahren« der BASF zur technischen Reife entwickelt.

Anhand der Abb. 1 soll das Prinzip des Wirbelschicht-Verfahrens erläutert und das Schema einer technischen Wirbelschicht-Röstanlage mit Abhitzekessel gezeigt werden:

Der leere Ofenschacht *c*, der sich nach oben konisch erweitert, wird unten durch den Rost *g* mit dem Windkessel *f* abgeschlossen. Die über dem Rost befindliche Wirbelschicht *h*, die im Ruhezustand auf dem Rost lagernd eine Höhe von 50—60 cm hat, wird durch die von dem Gebläse *a* über Windkessel und Rost zugeführte Luft in wirbelnder Bewegung gehalten. Dabei vergrößert sich die Schichthöhe gegenüber dem Ruhezustand um 30—50%. Zur Einleitung der Röstreaktion wird mit Hilfe eines Ölbrenners, der schräg von oben auf die Wirbelschicht brennt, der Ofeninhalt, der praktisch aus abgeröstetem Material oder aus einem inerten Stoff, wie z. B. Sand, besteht, auf die Zündtemperatur erhitzt. Ist diese erreicht, so wird der Brenner abge-

* Angemeldeter Vortrag für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958.

schaltet und das Röstgut über die Dosiervorrichtung *b* zugeteilt. Nach kurzer Zeit ist die gewünschte Reaktionstemperatur eingestellt und der Prozeß im Gleichgewicht. Als Dosierungsorgane werden im allgemeinen Drehteller besonderer Konstruktion benutzt; aber auch jede andere Zuteilvorrichtung, die eine exakte Dosiermöglichkeit bietet, ist geeignet.

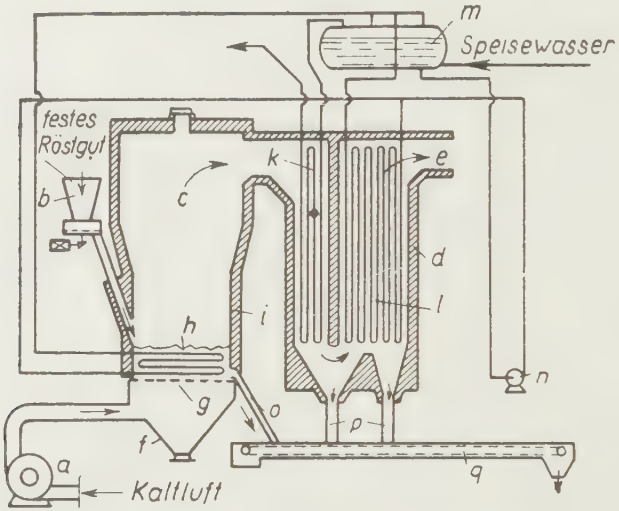


Abb. 1

Die Röstreaktion für Pyrit geht nach folgenden stöchiometrischen Gleichungen vonstatten:

$$a)\ 2\,FeS_2 + \frac{11}{2}\,O_2 \rightarrow Fe_2O_3 + 4\,SO_2 + 411\ \text{kcal}$$

$$b)\ 2\,FeS_2 + \frac{16}{3}\,O_2 \rightarrow \frac{2}{3}\,Fe_3O_4 + 4\,SO_2 + 390\ \text{kcal}$$

Das bedeutet eine Wärmemenge von 1700 kcal/kg Pyrit. Da dieser Heizwert des Pyrits ungefähr dem der Rohbraunkohle entspricht, ist es nicht verwunderlich, daß es schon immer das Bestreben der Röster war, die Röstreaktionswärme nutzbar zu machen. Diesem Wunsch stand bei älteren Röstsystemen meistens der niedere Wirkungsgrad der Wärmegewinnungsanlagen entgegen, der in der Natur der Röstsysteme selbst begründet lag. Der Wirbelschicht-Röstofen bietet nun geradezu ideale Voraussetzungen für eine wirtschaftliche Ausnutzung der Röstwärme.

Nach den angeführten Reaktionsgleichungen beträgt die theoretisch mögliche Röstgaskonzentration bei *a)* etwa 16% SO_2, bei *b)* etwa 16,5% SO_2. Bei adiabatischem Verlauf der Reaktion würde die Temperatur in der Wirbelschicht auf über 1600° ansteigen. Dabei aber würde das Röstgut und auch das geröstete Gut zum Schmelzen gebracht und eine vollständige Verschlackung der Wirbelschicht wäre die Folge. Deshalb wird die überschüssige Wärme mit Hilfe von Kühlelementen, die in die Wirbelschicht eingebaut sind, auf indirektem Wege abgeführt. Es wird eine Temperatur aufrechterhalten, die so hoch ist, daß eine große Röstreaktionsgeschwindigkeit gewährleistet, aber gleichzeitig ein Sintern oder Schmelzen mit Sicherheit vermieden wird. Je nach der Natur des Röstgutes und nach dem gewünschten Abröstungsgrad arbeitet man meist bei 750—950°.

Durch diese Art der indirekten Kühlung wird eine Verdünnung der Röstgase durch gas- oder dampfförmige Kühlmittel vermieden und ein Maximum an Dampfausbeute erzielt.

Auf Abb. 1 sind die Kühlelemente der Wirbelschicht als Schlange skizziert. Das Kühlsystem der Wirbelschicht ist mit dem Kühlsystem des Röstgases im nachgeschalteten Abhitzekessel kombiniert. Es soll am Beispiel eines La Mont-Kessels, d. h. eines Zwangsumlaufkessels, erläutert werden:

Das Speisewasser wird in die Trommel *m* eingespeist und zirkuliert über die Kreislaufpumpe *n* in 2 parallelen Strängen, einmal über die Kühlelemente der Wirbelschicht, zum anderen über das Kühlrohrsystem des Abhitzekessels zurück in die Trommel. Der Dampfanteil, der sich während der Zirkulation gebildet hat, wird in der Trommel vom Zirkulationswasser geschieden, tritt mit der seinem Druck entsprechenden Temperatur als Sattdampf in den Überhitzer *k* ein, wird auf die gewünschte Temperatur überhitzt und dann dem entsprechenden Verwendungszweck zugeführt.

Der Abbrand wird laufend in dem Maß wie Schwefelkies zugeführt wird, zum Teil über das Ablaufrohr *o* aus der Wirbelschicht ausgetragen, zum Teil verläßt er mit dem Röstgas den Ofen als Staub und wird im Abhitzekessel und in dem nachgeschalteten Elektrofilter abgeschieden.

Der kreisförmige Querschnitt des Wirbelschichtofens hat sich im Dauerbetrieb gegenüber dem rechteckigen besser bewährt.

Die Rohmaterialien können sowohl in körniger Form in den Korngrößen von 0—6 mm, als auch in Form von Flotationskonzentraten verwendet werden.

Als besonders vorteilhaft hat es sich erwiesen, daß das Rohmaterial in feuchtem Zustand verarbeitet werden kann, also keinem Vortrocknungsprozeß unterworfen zu werden braucht.

Die folgende Tabelle soll einen kurzen Überblick über die Röstbedingungen und die erzielten Ergebnisse bei der Röstung von körnigem und von Flotationskies geben:

Rostfläche:	5 m^2	10 m^2	
Pyritsorte:	Körniger Kies 0—6 mm Korngröße	Flotationskies	
S-Gehalt des Pyrits:	48%	50%	
H_2O-Gehalt:	1,8%	7%	
Belastung:	102 t/Tag = 20 t/m^2 Rostfläche/Tag	185 t/Tag = 200 t SO_3 18,5 t/m^2 Rostfl./Tag	
Luftmenge:	10 000 m^3/h	20 000 m^3/h	
Luftdruck im Windkessel:	800 mm WS	1000 mm WS	
SO_2-Gehalt des Röstgases:	14%	12,7%	
Temperaturen:			
Wirbelschicht:	800°	750°	
Ofenausgang:	800°	880°	
Abhitzekesseleingang:	790°	880°	
Abhitzekesselausgang:	330°	330°	
S-Gehalt des Abbrandes:	1,12% Gesamt-S	1,5% Gesamt-S	
Dampferzeugung:	6,0 t/h	11,1 t/h	11,1 t/h
Dampfdruck:	25 atü	60 atü	4,5 atü
Dampftemperatur:	340°	450°	200°
Speisewassertemperatur:	60°	100°	100°
Tonnen Dampf/t Pyrit:	1,41 t/t	1,44 t/t	1,44 t/t
Stromerzeugung kWh/t Pyrit:	—	—	150 kWh/t

Vom technischen und wirtschaftlichen Standpunkt aus ist die Ausnutzung der Röstwärme von größtem Interesse. Dabei kommt dem Verfahren noch besonders zugute, daß in der Wirbelschicht hervorragende Wärmeübergangsverhältnisse herrschen. Es wurden bei der Röstung von Flotationskies des oben genannten Beispiels Wärmeübergangszahlen von $k = 400$ kcal/m^2/h/°C gemessen. Diese Tatsache bringt das flüssigkeitsähnliche Verhalten der Wirbelschicht besonders deutlich zum Ausdruck. Eine Folge der guten Wärmeübergangsverhältnisse ist, daß für die Kühlung der Wirbelschicht nur relativ kleine Wärmeaustauschflächen nötig sind. Mehr als die Hälfte des genannten Dampfes von 1,4 t/t Pyrit wird in den Kühlelementen der Wirbelschicht erzeugt. Die ursprünglichen Befürchtungen, daß die Kühlrohre der Wirbelschicht einem raschen Verschleiß unterliegen würden, haben sich als gegenstandslos erwiesen. Normale Siederohre konnten $3^1/_2$ Jahre verwendet werden. Abhitzekessel mit Drucken bis zu 125 atü haben sich im Dauerbetrieb bewährt.

Infolge der hohen spezifischen Belastung mit ungefähr 20 t Pyrit/m^2 Rostfläche und Tag werden große Leistungen in relativ kleinen Einheiten erzielt. Ein Ofen für 100 Tonnen Pyrit/Tag hat einen Wirbelschichtquerschnitt von 5 m^2. In den größten Systemen, die bis jetzt gebaut wurden, werden 200 t Normalpyrit pro Tag abgeröstet. Diese Öfen arbeiten so hervorragend, daß keine Bedenken bestehen, noch wesentlich größere Einheiten zu bauen.

Der Wirbelofen gestattet es, Röstgutmenge und Röstluftmenge so aufeinander abzustimmen, daß jede gewünschte Röstgaskonzentration — bis zu der theoretisch möglichen — eingestellt werden kann. Infolge der starken Turbulenz der Feststoffteilchen wird die Röstgashülle, die jedes einzelne Korn

umgibt, immer wieder zerrissen und dem Sauerstoff die Diffussion in das Innere ermöglicht. So kommt es, daß auch mit geringstem Sauerstoffüberschuß, d. h. bei hohen SO_2-Konzentrationen noch ein recht guter Abröstungsgrad erreicht wird.

Hohe Röstgaskonzentrationen aber bedeuten kleinere Gasvolumina und diese gestatten kleiner dimensionierte und deshalb auch entsprechend billigere Reinigungs-Apparaturen. Kleine Röstgasvolumen haben ein Maximum an Wärmegewinnung zur Folge, da die Verluste mit der fühlbaren Wärme des

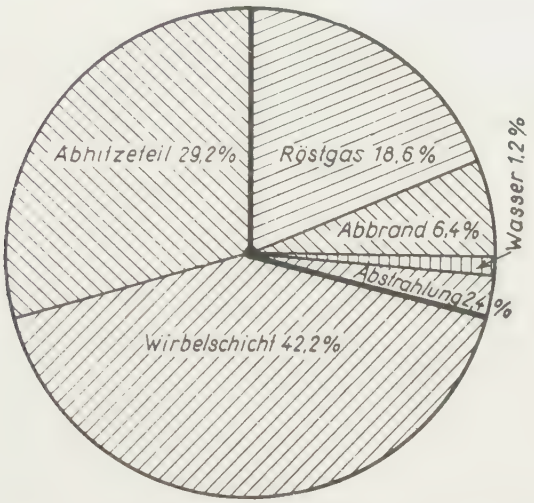


Abb. 2. Wärmebilanz eines Wirbelschicht-Röstofens

Röstgases nach dem Abhitzekessel entsprechend klein werden. Das Wärmeschaubild (Abb. 2) gibt eine Übersicht darüber.

Der Wirbelschicht-Röstofen gestattet es, die verschiedensten schwefelhaltigen Rohmaterialien zu rösten. Körnige Kiese und Flotationspyrite wurden bereits erwähnt. Pyrrhotite der verschiedensten Provenienzen wurden erfolgreich geröstet, wobei die infolge der starken Turbulenz intensive Berührung der Feststoffteilchen mit der Luft sich besonders vorteilhaft auf die Entschwefelung der reaktionsträgeren Pyrrhotite auswirkt.

Zinkblenden können je nach den Erfordernissen der anschließenden metallurgischen Prozesse entweder partiell oder auch vollständig abgeröstet werden.

Schwefelarme Erze mit Schwefelgehalten von ungefähr 15% sind in den herkömmlichen Röstsystemen nicht ohne Zufuhr von Fremdwärme abzurösten und bieten deshalb wenig Anreiz zur wirtschaftlichen Ausnutzung des Schwefelinhalts. Im Wirbelschicht-Röstofen hingegen ist es, einmal infolge

der im Verfahren selbst begründeten innigen Berührung von Feststoff und Luft, zum anderen wegen der geringen Wärmeverluste ohne weiteres möglich, solche Materialien ohne Fremdwärme abzurösten. Damit hat der Wirbelschicht-Röstofen ein neues Feld für die Ausnutzung bisher nahezu wertloser Rohstoffe erschlossen.

Ein weiteres Gebiet von technisch und wirtschaftlich größtem Interesse bildet die Verbrennung von Elementarschwefel im Wirbelofen. Es ist für den Röster beruhigend zu wissen, daß er in ein und demselben Ofen sowohl Pyrit oder irgendein anderes sulfidisches Erz, als auch Elementarschwefel oder elementarschwefelhaltiges Gestein abrösten kann. Somit ist eine Anpassung an die jeweils günstigste Rohstoffmarktlage möglich. Der Elementarschwefel kann sowohl als praktisch 100%iger reiner Schwefel in einer inerten Wirbelschicht, als auch in Form von schwefelhaltigem Gestein mit Schwefelgehalten von 20% und darunter verarbeitet werden. Diese letztere Möglichkeit ist besonders dort von Interesse, wo in den Ausläufern von Schwefellagerstätten elementarschwefelhaltige Gesteine auftreten, deren Schwefelgehalt so nieder liegt, daß eine Aufarbeitung auf Elementarschwefel wirtschaftlich nicht mehr lohnend ist. Hier leistet der Wirbelschicht-Röstofen hervorragende Dienste.

Es muß ferner noch erwähnt werden, daß der Wirbelschicht-Röstofen auch dazu dienen kann, schwefelhaltige Abfallprodukte wieder nutzbar zu machen. Es ist dabei vor allem an die Zersetzung von Abfallschwefelsäure und von Eisensulfat gedacht. Zweckmäßigerweise wird dabei der exotherme Vorgang einer Röstreaktion mit dem endothermen Spaltungsprozeß in ein und derselben Wirbelschicht kombiniert.

Für den Praktiker ist es von besonderem Interesse, daß der Wirbelschicht-Röstofen innerhalb kürzester Zeit in Betrieb genommen oder auch abgestellt werden kann. Durch sinnvolle Verriegelung von Dosiervorrichtung und Luftgebläse ist dazu nur ein einziger Handgriff notwendig. Zum Schluß sei noch darauf hingewiesen, daß der Wirbelofen auch für das Bedienungspersonal die denkbar besten Arbeitsbedingungen bietet. Schwere körperliche Arbeit ist nicht zu leisten. Kies-Antransport und Abbrand-Abtransport sind vollmechanisiert. Von automatischen Regeleinrichtungen ist weitgehend Gebrauch gemacht worden. Infolge der geschlossenen Bauweise ist eine Belästigung der Bedienung durch austretende Gase praktisch vollständig ausgeschlossen.

Die Tatsache, daß bereits 3,2 Millionen Tonnen Schwefelsäure pro Jahr in der Welt nach dem Wirbelschicht-Röstverfahren der BASF hergestellt werden, zeigt, daß sich dieses Verfahren einen festen Platz in der chemischen Verfahrenstechnik erobert hat.

Zum Schluß soll noch ein Bild einer Wirbelschicht-Röstanlage mit einer Tagesleistung von 200 t gezeigt werden (Abb. 3).

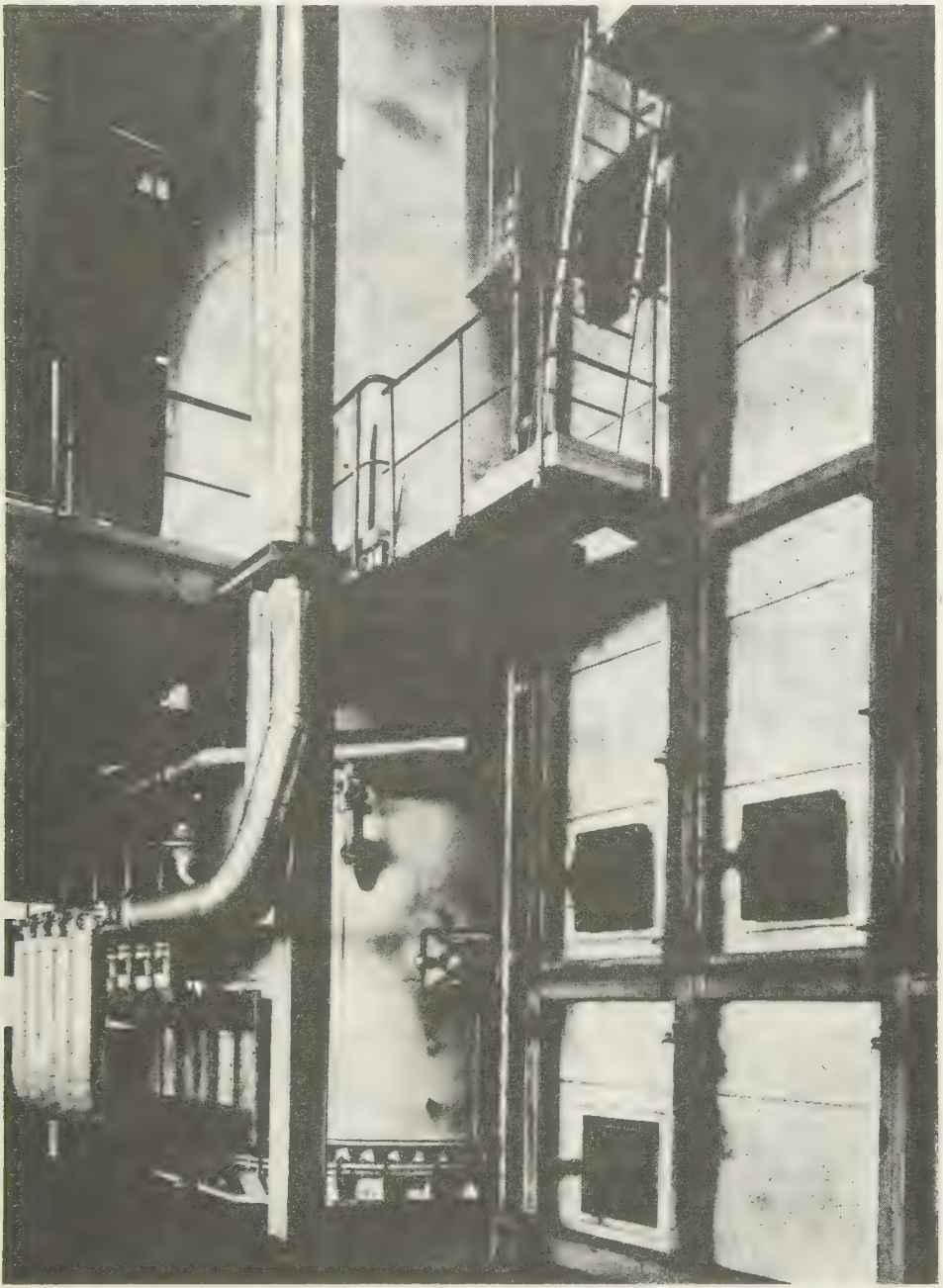


Abb. 3

ZUSAMMENFASSUNG

Das Prinzip des Wirbelschicht-Röstverfahrens besteht darin, daß man in wirbelnder Bewegung gehaltene feste Stoffe mit Gasen reagieren läßt. Beim Rösten des Pyrits wird eine Schicht von 50—60 cm Höhe durch Einblasen von Luft wirbelnd bewegt. Je nach der Natur des Röstgutes und nach dem gewünschten Abröstungsgrad führt man das Rösten meist bei 750—950° durch, wobei auch ein Teil der durch die Reaktion erzeugter Wärme gut ausgenützt werden kann. Infolge der hohen spezifischen Belastung mit ungefähr 20 t Pyrit/m² Rostfläche und Tag werden große Leistungen in verhältnismäßig kleinen Einheiten erreicht. Die Wirbelschicht-Röstöfen gestatten das Rösten der verschiedensten schwefelhaltigen Rohmaterialien, wie auch das Verbrennen von elementarem Schwefel. Für den Praktiker ist es von besonderem Interesse, daß der Wirbelschicht-Röstofen innerhalb kürzester Zeit in Betrieb genommen oder auch abgestellt werden kann.

THE ROASTING METHOD OF THE BADISCHE ANILIN-UND SODAFABRIK (BASF), APPLYING TURBULENT LAYERS

W. DANZ

(Badische Anilin- & Sodafabrik A. G., Ludwigshafen am Rhein)

Summary

The principle of the roasting method with turbulent layers consists, in essence, in reacting gases with solid substances in whirling conditions. In the case of roasting pyrite ores, a layer of ores of 50—60 cm thickness is kept in a whirling motion, by blowing in an air current. According to the nature of ores to be roasted and to the degree of operating which must be attained, the roasting process is mostly desulphurization at temperatures from 750 to 950°. Also a portion of the heat yielded by the reaction can be well utilized. Relatively high outputs can be secured in small furnace units, since about 20 t of pyrite can be daily processed on a roast surface of 1 sq. m. A great variety of sulphur-bearing substances can be roasted in furnaces operating on the principle of turbulent layers, which are suitable for the combustion of elementary sulphur as well. From a practical point of view it is of great advantage that furnaces of this type can be put into operation or stopped in a very short time.

ПРИЕМ ВИХРЕВОГО ОБЖИГА, РАЗРАБОТАННЫЙ НА ЗАВОДЕ »БАДИШЕ АНИЛИН- УНД СОДАФАБРИК«

В. ДАНЦ

(Завод »Бадише Анилин- унд Содафабрик А. Г.«, Людвигсгафен ам Рейн)

Резюме

Принцип приема вихревого обжига заключается в том, что газы вступают в реакцию с твердыми веществами в вихревом состоянии. При обжиге серного кольчедана слой толщиной в 50—60 *см* приводят в вихревое движение продуванием воздуха. В зависимости от качества руды и желаемой степени обжига чаще всего обжиг проводят при 750—950° С, при чем часть образующегося при реакции тепла хорошо используется. В относительно небольших обжигательных печах можно добиться большой производительности, так как ежедневно можно обработать примерно 20 тон кольчедана на 1 *м*² решеточной площади. В вихревых обжигательных печах можно обжигать самое различное серусодержащее сырье, они даже пригодны для сжигания элементарной серы. Преимуществом печей этой системы практически является то, что пуск их в действие и прекращение работы требует относительно очень короткое время.

Dr. Willi Danz; Badische Anilin- & Sodafabrik A. G., Ludwigshafen am Rhein

KONTINUIERLICHE ENTSCHWEFELUNG VON GASEN MIT BEWEGLICHEN ADSORBENTEN

M. Gregor und Š. Kachaňák

(Institut für Anorganische Technologie der Slowakischen Technischen Hochschule in Bratislava)

Eingegangen am 4. Juni 1958*

Der Verbrauch an elementarem Schwefel und seinen Verbindungen wird derzeit lediglich aus zweierlei Naturquellen gedeckt. In erster Linie sind es die Vorkommen von elementarem Schwefel in den U. S. A. und in Italien, die jährlich zusammen etwa 6 Millionen Tonnen Schwefel liefern ; dazu reihen sich in jüngster Zeit bemerkenswerte, ausbaufähige Vorräte in Polen und Rumänien. Zweitens sind es die sulfidischen, event. sulfatischen Erze von Eisen und Buntmetallen, die meistens auch als Grundlage der Schwefelsäurefabrikation dienen, wobei die Schwefelsäure selbst als Hauptprodukt oder oft nur als Nebenprodukt erscheint ; doch besteht die Möglichkeit, diese Verbindungen, z. B. Pyrit, nach dem Orklaprozeß auch auf elementaren Schwefel aufzuarbeiten. Die Gesamtmenge der zur Schwefelsäureproduktion angesetzten Schwefelrohstoffe dürfte etwa 12 Millionen Tonnen elementaren Schwefels betragen, wobei das Verhältnis von elementarem und gebundenem Schwefel sich auf etwa 1 : 1 beläuft.

In dritter Linie kommen als Schwefelquellen verschiedene Begleit- und Abfallstoffe aller 3 Aggregatzustände in Betracht, darunter schwefelhaltige Kohlen, Gasreinigungsmasse, Erdölraffinationssäuren, sowie schwefelhaltige Nutz- und Abgase. Ganz hervorragende Bedeutung hat der Schwefelgehalt der Kohlen ; laut Malin [1] wird in der Welt jährlich 1 Milliarde t Kohle mit etwa 1% Schwefelgehalt verbrannt ; die Rauchgase führen somit etwa 10 Millionen Tonnen Schwefel als SO_2 in die Luft. Dazu kommen noch die etwa 400 000 t Schwefelwasserstoff-Schwefel, in den Kokereigasen und weitere Hunderttausende Tonnen Schwefels, die in den übrigen Nutzgasen, auch im Erdgas und Erdölraffineriegasen enthalten sind. Schließlich fallen nennenswerte Mengen an Schwefelverbindungen auch aus den Sulfitzellulose- und Viskosenkunstfaserwerken an ; laut der Statistik vom J. 1955 entspricht der Weltproduktion von 2 Millionen t Viskosefaser ein Verlust von Schwefelverbindungen, auf elementaren Schwefel umgerechnet, etwa 1,6 Millionen

* Vorgelegt auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 14. Mai 1958.

Tonnen [2], die eine schwere Verpestung unserer Wasserwirtschaft und Lufthygiene mit sich ziehen.

Die Bedeutung dieser riesigen Mengen von schwefelhaltigen Nebenstoffen ist vor allem eine wirtschaftliche; wie ersichtlich, könnten die etwa 10—12 Millionen Tonnen Schwefel aus Rauch-, Nutz-, Erd- und Industrieabgasen fast den ganzen Weltverbrauch an Schwefelsäure-Schwefel decken. Nichtsdestoweniger steht im Vordergrund auch ihre hygienische Bedeutung für alle Lebewesen und ihre korrosionstechnische Auswirkung auf sämtliche Baustoffe, Fernleitungen, Verbrauchsapparate usw.

Wie aus der obigen kurzen Übersicht zu entnehmen ist, liegt der Hauptanteil an Abfallschwefel in den SO_2- und H_2S-hältigen Gasen. Eine wirtschaftliche Entschwefelung dieser Gase, d. h. Auffangen und Unschädlich- bzw. Nutzbarmachung ihrer Schwefelverbingungen, bildet eine der drängendsten Aufgaben unserer Zeit, die von der Industrie, Gewerbe- und Volkshygiene und Wissenschaft intensiv verfolgt wird.

Ganz besondere Schwierigkeiten stehen der Auswertung der SO_2-hältigen Rauch- und Abfallgase im Wege. Von diesen Gasen finden nur jene unmittelbare Verwertung, die industieller Herkunft sind und eine für die Schwefelsäureerzeugung ausreichende Mindestkonzentration von 5—7% SO_2 besitzen. Die übrigen Gassorten mit niedrigeren SO_2-Gehalten müßten einer Absorptions- oder Adsorptionskonzentration unterworfen werden, was natürlich nur bei Industrieanlagen möglich wäre, nicht aber im Haushalt, wo die größte Menge von Kohle verbrannt wird. In dieser Beziehung stellt sich die Entschwefelung der H_2S-haltigen Gase, die ausschließlich industriellen Ursprungs sind, günstiger; doch tauchen hier wieder andere Wirtschaftsprobleme auf, ob nämlich H_2S als solcher, oder direkt oder indirekt als elementarer Schwefel, oder schließlich indirekt als H_2SO_4 ausgewonnen werden soll. Verhältnismäßig eindeutig ist dieses Problem bei schwefelkohlenstoffhaltigen Gasen, wo der Höchstwert offenbar in der Rückgewinnung der ursprünglichen Verbindungsform, d. h. Schwefelkohlenstoff, liegt.

Die Entschwefelungsprinzipien sind entweder Absorption oder Adsorption, oft wird auch Chemòsorption herangezogen, wie z. B. die Oxydation von H_2S zu elementarem Schwefel, die Bindung von SO_2 in Laugen usw. Vereinzelt wird Tieftemperaturwäsche herangezogen, z. B. beim Rectisol-Verfahren. Die Vorteile der Absorption liegen vor allem in der Möglichkeit der Benützung großer Strömungsgeschwindigkeiten der Gase und somit großer Leistungen, leichter Transportierbarkeit der Flüssigkeiten, Explosionssicherheit beim Auffangen der brennbaren Gase, leichter Automatisierbarkeit des Betriebs usw. Dagegen ist der Entschwefelungsgrad der Absorption meist ungenügend und die Desorption großer Flüssigkeitsmengen mit erheblichem Dampfverbrauch verknüpft. Deswegen wird zur Feinreinigung z. B. von H_2S nach der Absorption in der Regel noch eine Trockenanlage mit Gasmasse

eingeschaltet. Weiters pflegen die Absorptionsverfahren mit unerwünschten Nebenreaktionen belastet zu sein, die die Entstehung von irreversiblen Schwefelverbindungen zur Folge haben und somit Verluste an Schwefel und Absorbenten bedeuten.

Wie ersichtlich, verliert die Entschwefelung vermittels fester Adsorbenten noch lange nicht ihre Daseinsberechtigung. Im Gegenteil, wir sind Zeugen eines krassen theoretischen und technologischen Aufschwunges eines modernen technologischen Einheitsverfahrens der kontinuierlichen Adsorptionstechnik [3], die ihren überzeugenden Vorteil, d. i. ihren hohen Wirkungsgrad, in unserem Falle die vollständige Entschwefelung, mit den Vorteilen der Absorption (große Gasgeschwindigkeit, Kreislauf des Adsorbenten), zu verknüpfen bestrebt. So entstehen successiv moderne Adsorptionsanlagen mit mehr oder weniger kontinuierlichem Kreislauf des bewegten Adsorbenten in der Richtung: Adsorption → Desorption → (event. Extraktion) → zurück.

Die Bewegung des Adsorbenten geschieht grundsätzlich nach zwei Arten:

1. durch die Schwere des grobkörnigen Adsorbenten, oder
2. durch Zwangsbewegung des feinkörnigen Adsorbenten.

Für die kontinuierliche Entschwefelung sind am meisten Anlagen der **1. Gruppe entwickelt worden.**

Das Hauptgewicht ist hier auf die Beschaffenheit des Adsorbenten gelegt; er soll mechanisch genügend fest und widerstandsfähig gegen Reibungsverlust, Temperaturwechsel, event. auch gegen Flüssigkeitsbehandlung sein, dabei eine entsprechende Porosität und große spezifische Aufnahmefähigkeit für das Adsorbat besitzen. Als Vorbild diente hier die für die Entschwefelung von Leucht- und Kokereigas über 100 Jahre wohlbewährte Gasreinigungsmasse, derer erfolgreiche Granulation nicht nur die Voraussetzung zu größerer Strömungsgeschwindigkeit in der Größenordnung einiger 100 mm/sec wurde, aber gleichzeitig auch die Möglichkeit deren Bewegung enthielt. So entstanden einige Studien und Patente [4, 5, 6, 7], aber Betriebserfahrungen liegen bloß über das Verfahren von Rafflör—Ibing [8], wie auch jenes der Gesellschaft für Gastechnik vor, derer Anlagen in Westdeutschland, Holland, Italien und England vielseitig bis zu Kapazitäten von über 100 000 m^3/Tag installiert und im ständigen Aufstieg begriffen sind.

Es handelt sich im Prinzip um ein System von drei 12 m hohen Türmen, in denen sich die granulierte Masse in langsamem Abstieg befindet, im Gegen- oder Gleichstrom mit dem Gas von etwa 100 mm/sec Strömungsgeschwindigkeit. Die Druckverluste des Gases werden zu max. 200 mm WS pro Turm angegeben, die Entschwefelung von einem Gas mit über 20 g S/m^3 bis unterhalb 2 mg S/m^3, die Sättigung der Masse zu 30% Schwefel, der Verschleiß der Masse während der 2600 St. Betriebsdauer wird mit 12,5% beziffert. Die Regeneration der Masse geschieht diskontinuierlich durch Extraktion des

Schwefels mit Tetrachloräthylen, wonach die gesiebte Masse, mit einem Restgehalt von etwa 3% Schwefel, in die Adsorptionstürme zurückgeführt wird. Die Betriebskosten sollen nur etwa 30% der gewöhnlichen Kästenreinigung betragen.

Es liegt an der Hand, daß die granulierte Masse in diesen Entschwefelungstürmen auch durch körnige Aktivkohle, event. durch andere körnige Absorbenten ersetzt werden könnte.

Das zweite Entschwefelungsprinzip mit zwangsläufig bewegtem Adsorbenten (rotierende Trommel [4], Schwebezustand [9, 10], Hypersorption [3]) fand bisher keine industrielle Anwendung; als Ursache könnte große Stäubung, erheblicher Kraftbedarf, mühselige Behandlung usw. angeführt werden.

Angeregt durch das obenerwähnte Rutschverfahren mit selbstbewegtem Adsorbenten, führten wir in den Jahren 1956/57 im Bratislavaer Gaswerk Serienversuche über Entschwefelung von Stadtgas in einer größeren Modellapparatur unter Benützung einer beweglicher Schicht granulierter Gasreinigungsmasse bzw. aktiver Kohle aus. Die granulierte Masse von 5—8 mm Korngröße (bestehend aus slowakischem natürlichem Hydrateisenerz mit 5% Portlandzementzusatz), wurde uns von der Gasforschungsanstalt in Prag-Běchovice zur Verfügung gestellt. Die Modellapparatur, bestehend lediglich aus einem etwa 4000 mm hohen und 210 mm breiten Eisenturm mit gelochten Bodeneinsätzen und versehen mit mechanischer Entleerung bzw. Füllung, hatte eine Kapazität von 10—25 m³ Gas/Stunde und strebte einen minimalen Reibungsverlust an. Die Anordnung war 400 Stunden in ununterbrochenem Betrieb und lieferte folgende Ergebnisse:

durchschnittliche Konzentration des H_2S im Gas	3 g/m³
optimale lineare Gasgeschwindigkeit	170 mm/sec
optimale Volumgeschwindigkeit	21,2 m³/Stunde
Berührungszeit	22 sec
Korngröße der Masse	5—8 mm
pH der Masse	7,8
Schichthöhe der granul. Masse	3 m
lichte Weite d. Turmes	210 mm
Gewicht der Füllung (Schüttgewicht 0,75 kg/l)	78 kg
Höchstgehalt der Masse an Schwefel	19,9%
Massenentnahme- bezw. Aufgabe	0,3 kg/St
Druckverlust des Gases	50—70 mm WS
Sauerstoffgehalt des Gases, absolut	0,1—0,6%
Sauerstoffgehalt des Gases als theoret. Überschuß	380—5200%
Ammoniakgehalt des Gases	36 mg/m³
relative Feuchtigkeit d. Gases	73—100%
optimaler Temperaturbereich im Turm	20—32,5° C
Temperaturschwankung des Gases beim Eintritt	16—22,5° C
Temperaturanstieg im Gase pro 1 g H_2S/m³	3° C

Wie die Prüfergebnisse zeigten, ist es bei einem Gehalt bis 3 g H_2S/m³ im Leuchtgas und einer linearen Geschwindigkeit von 170 mm/sec möglich, das Gas vollständig zu entschwefeln. Gegenüber der Kästenreinigung bedeutet das eine mehr als 15-fache Verkleinerung der Apparatur. Der Druckverlust

des Gases betrug nur etwa 50—70 mm WS, sodaß der Energieverbrauch ganz bescheiden ist. Als weiterer Vorteil dieser Anordnung erwies sich eine dauernde Höchstbelastung der Anlage, was beim Trockenreiniger mit Ruheschicht ausgeschlossen ist. Voraussetzung ist eine richtig gewählte Schichthöhe des Adsorbenten, entsprechend den optimalen Werten für mittlere Strömungsgeschwindigkeit und Schwefelwasserstoffkonzentration, verlängert um eine minimale Reserveschicht, die für eventuelle Schwankungen in Geschwindigkeit und Konzentration des Gases Rechnung tragen soll. Bei Konzentrationsabfall des Schwefels im Gas wird bei sonst gleicher Strömungsgeschwindigkeit die Massenentnahme in unterem Teil des Reaktors verringert bezw. der Reaktor höher belastet, im umgekehrten Falle wird die Masse lebhafter entleert.

Die geringe Sättigung der Masse wurde durch ihre nicht zufriedenstellende Qualität verursacht und jegliche weitere Bemühungen müßten in dieser Richtung konzentriert werden. Die von der Firma Ibing benützten Granalien, derer Fabrikation näher nicht bekannt ist, haben eine unregelmäßige Zylinderform von 10—20 mm Durchmesser, deren Preis zu 2—3-fachem jenes der pulverigen Masse angegeben wird. Es ist wichtig, ein wirtschaftliches Kompromiß zwischen Aktivität, Bindemittelzusatz und Korngröße der Granalien zu finden.

Die obenbeschriebene Apparatur wurde weiter auch zur Entschwefelung von Leuchtgas mittels Aktivkohle des Types F-Leuna verwendet. Die Ergebnisse des 500 St. dauernden Versuchsbetriebes sind in den folgenden Zahlen wiedergegeben:

durchschn. Gehalt von H_2S im Gas	4 g/m³
lineare Geschwindigkeit des Gases	120—130 mm/sec
Volumgeschwindigkeit des Gases	15—16,2 m³/Stunde
Berührungszeit	23—25 sec
Schichthöhe der Kohle	3 m
Gewicht der Füllung (Schüttgewicht 0,47 kg/l)	48,7 kg
Korngröße der Kohle	2—4 mm
Höchstgehalt der Kohle an Schwefel	36%
Kohleentnahme bzw. Aufgabe	0,3 kg/St
Druckverlust des Gases	80—100 mm H_2O
Ammoniakgehalt im Gas	20—50 mg/m³
Sauerstoffgehalt im Gas, absolut	0,3—0,8%
„ als theoret. Überschuß	300—800%
Relative Feuchtigkeit des Gases	75—100%
optimaler Temperaturbereich im Turm	27—33° C
Temperaturschwankung im Gas beim Eintritt	17—22° C
Temperaturanstieg des Gases pro 1 g H_2S/m³	3—4° C

Wie ersichtlich, bestätigen die Ergebnisse auch dieser Versuchsreihe die obenerwähnten Vorteile der kontinuierlichen Arbeitsweise. Als grundsätzlichste Faktoren gelten auch hier die lineare Gasgeschwindigkeit, der H_2S-Gehalt im Rohgas und ein optimales Wärmeregim im Reaktionstrum. Bei einem Gehalt 3—4,5 g H_2S/m³, einer Gasgeschwindigkeit von 120—130 mm/sec und einem Wärmeverlust von 30% läßt sich eine 100%ige Entschwe-

felung des Stadtgases erzielen. Die Reaktionszone wurde in einer Höhe von 1 m erhalten und es konnte eine dauernde Maximalbelastung der Kohle bei 1,7—2-facher Kapazitätsvergrößerung gegenüber ruhender Schicht erzielt werden. Dabei erwies sich auch der Umstand als günstig, daß infolge der Bewegung der Kohle einer Bildung gefürchteter Inkrusten von Ammonkarbonat vorgebeugt wird.

Mit Rücksicht auf die Sprödigkeit der Aktivkohle wurde besondere Sorgfalt dem Reibungsverlust im Reaktor gewidmet. Aus dem Anteil der einzelnen Kornfraktionen in der ursprünglichen Kohle wurde ein mittlerer Durchmesser der Kohle berechnet; als Maß des Reibungsverlustes diente sodann die relative Verringerung der durchschnittlichen Korngröße *nach* dem Passieren des Turmes. Der Befund von 3,5—4% Verschleiß im Laufe von 500 Stunden Versuchsdauer ist nicht beträchtlich.

Ganz besondere Vorteile bietet diese Arbeitsweise auch bei rein physikalischen, d. i. reversiblen Sorptionsvorgängen. Von diesen steht die Regeneration von Schwefelkohlenstoff aus der Abluft von Viskosefaserwerken im Vordergrund, die vereinzelt z. B. in den Phrixwerken Hamburg zyklisch durch Auffangen und Desorption an aktiver Kohle in einem System statischer Adsorber vollzogen wird [11, 12, 13].

Durch Verteilung der einzelnen Operationen in getrennte Einzelsysteme für Sättigung, Inertgasbelüftung, Desorption mit Dampf, Kühlung des im Kreislauf befindlichen Adsorbenten usw. könnte auch hier eine bedeutende Rationalisierung, Mechanisierung und Automatisierung und bei brennbaren Gasen auch eine Verminderung der Explosionsgefahr erzielt werden.

Es läßt sich mit Bestimmtheit voraussetzen, daß die Vorteile der beschriebenen kontinuierlichen Arbeitsweise nicht nur bei der Entschwefelung von Gasen, sondern auch bei sonstigen industriellen Gasadsorptionsprozessen zur Geltung gebracht werden könnten.

ZUSAMMENFASSUNG

In den Jahren 1956—1957 führten Verfasser im Städtischen Gaswerk von Bratislava eine Versuchsreihe in einer größeren Modellapparatur durch, wo das städtische Gas mit Hilfe einer aus granulierter Gasreinigungsmasse bzw. Aktivkohle bestehenden bewegten Schicht entschwefelt wurde. Die granulierte Masse wurde aus natürlichem slowakischen Hydrateisenerz mit 5% Portlandzementzugabe hergestellt. Die lediglich aus einem etwa 4000 mm hohen und 200 mm breiten Eisenturm bestehende Modellapparatur von einer Kapazität von 10—25 m^3 Gas/Stunde war 400 Stunden lang in ununterbrochenem Betrieb.

Nach den Untersuchungsergebnissen war es bei einem Gehalt bis 3 g Schwefelwasserstoff/m^3 im Leuchtgas und einer linearen Geschwindigkeit von 170 mm/sec möglich, das Gas vollständig zu entschwefeln. Gegenüber der bekannten Kästenreinigung bedeutet das eine mehr als 15fache Verkleinerung der Apparatur. Der Druckverlust des Gases betrug nur etwa 50—70 mm WS, sodaß der Energieverbrauch ganz bescheiden ist. Bei einem anderen, mit Aktivkohle unter ähnlichen Umständen durchgeführten Versuch erreichten Verfasser eine 100%ige Entschwefelung eines Gases von 3,0—4,5 g Schwefelwasserstoffgehalt/m^3 bei einer Gasgeschwindigkeit von 120—130 mm/sec und bei einem Wärmeverlust von 30%. Die Bewe-

gung der Kohlenschicht bietet noch den Vorteil, daß der Bildung von Ammonkarbonat-Inkrusten, die die Kontinuierlichkeit des Betriebs stören möchten, vorgebeugt wird.

Die Vorteile der beschriebenen kontinuierlichen Arbeitsweise können nicht nur bei der Entschwefelung von Gasen, sondern auch bei anderen industriellen Gasadsorptionsprozessen angewendet werden.

LITERATUR

1. K. M. Malin: Die Schwefelsäurefabrikation. (Moskau) 1950.
2. M. Gregor, Š. Kachaňák: Chem. průmysl **10**, 536 (1957).
3. E. N. Serpionova: Industrielle Adsorption von Gasen und Dämpfen. (Moskau) 1956.
4. Englisches Patent 735467.
5. A. E. Sands, L. D. Schmidt: Ind. Eng. Chem. **42**, 2277 (1950).
6. J. E. Garside, A. L. Roberts: J. Appl. Chem. **2**, (1952).
7. F. J. Dent, M. H. Moignard: Gas Research Board. Pub. GRB **52**, (1949).
8. Englisches Patent 406495.
9. R. H. Williamson, J. E. Garside: Inst. Gas Comm. **345**, (1948); **357**, (1949).
10. E. Paschke, M. Jaenicke: Patentanmeldung vom 15. 3. 1954; NDR.
11. Deutsches Patent: 838592.
12. Deutsches Patent: 742575.
13. Prospekt der Firma Lurgi.

CONTINUOUS DESULPHURIZATION OF GASES WITH THE USE OF MOVING ABSORBENTS

M. GREGOR and Š. KACHANÁK

(Slowakian Technical High School, Department of Inorganic Engineering, Bratislava, ČSR)

Summary

In the years 1956—1957 a series of experiments were carried out in the Bratislava Gas Works, using a larger pilot plant where the desulphurization of city gas was attained with the use of a moving layer of granulated gas purifying mass and active carbon, respectively. The granulated mass was prepared from natural Slowakian limonite ore, with the addition of 5% of Portland cement. The model plant of 10—25 cu. m./hour output consisted of an iron cylinder of about 4000 mm height and 200 mm width. It was kept in operation continuously for periods of 400 hours.

According to the data of investigation by the authors, illuminating gas of a H_2S content of 3 g/cu. m. could completely be desulphurized at a linear flow rate of 170 mm/sec. Contrary to the dimensions required in the conventional purifying method (mass placed in boxes), this gives a more than 15-fold decrease. Since the decrease of gas pressure ranged only about 50—70 mm of water column, the energy requirement of the process is extremely low. In a similar experiment conducted with active carbon as absorbent, city gas containing 3,0—4,5 g/cu. m. of H_2S was desulphurized to an extent of 100%, at a flow rate of 120—130 mm/sec, at a heat loss of about 30%. In addition, moving absorbents have the advantage of avoiding the appearance of concretions of ammonium carbonate which may lead to disturbances in the continuous processing.

The outstanding features of the described continuous process appear to be suitable not only for the desulphurization of gases but also in other industrial processes connected with gas adsorption.

ПОТОЧНОЕ ОБЕССЕРИВАНИЕ ГАЗОВ ПОДВИЖНЫМИ АДСОРБЕНТАМИ

М. ГРЕГОР и Ш. КАХАНЯК

(Кафедра неорганической технологии Словацкого технического ВУЗ-а, г. Братислава)

Резюме

В течение 1956—1957 гг.-ов на братиславском газовом заводе проведена серия исследований на большом модельном оборудовании, в котором обессеривание городского газа осуществлялось с помощью подвижной массы, состоящей из гранулированной газоочищающей массы или активного угля. Гранулированную массу изготовляли из естественной словацкой гидратной железной руды с добавлением 5%-ов потрландцемента. Модельное оборудование мощностью в 10—25 *м*³/час представляет собой железную колонну высотой примерно в 4000 *мм* и шириной в 200 *мм*. Колонна работала бесперебойно 400 часов.

Согласно полученным опытным данным светильный газ, содержащий 3 г $H_2S/м^3$ совершенно обессеривался при линейной скорости 170 *мм*/сек. По сравнению с обычным шкафным методом это значит больше чем 15-кратное уменьшение размеров оборудования, при чем снижение газового давления соответствует всего только примерно 50—70 *мм*-ам водяного столба, следовательно потребление энергии весьма незначительное. В проведенном с активным углем аналогичном опыте, содержащий 3,0—4,5 г $H_2S/м^3$ газ 100%-но очищался при газовой скорости 120—130 *мм*/сек и примерно 30%-ой потери тепла. Преимуществом подвижного адсорбента является еще и то, что нет выделений углекислого аммония, мешающих поточности производства. Авторы считают, что преимуществами описанного поточного метода можно пользоваться не только при обессеривании газов, но и при прочих промышленных газоадсорпционных процессах.

Prof. Dr. inž. Mikulás Gregor
Inž. Štefan Kachaňák
} **Bratislava, Kollárovo námestie, ČSR.**

ABHÄNGIGKEIT DES FLAMMPUNKTES VON DER DICHTE DER REINEN KOHLENWASSERSTOFFE UND DER ERDÖLFRAKTIONEN

W. Kisielow

(Lehrstuhl für die Technologie des Erdöles und der flüssigen Brennstoffe an der Schlesischen Technischen Hochschule, Gliwice, Polen)

Eingegangen am 5. Juni 1958*

Einleitung

Nach den bisherigen Begriffen ist der Flammpunkt eine in erster Reihe praktische Eigenschaft, welche die flüssigen Brennstoffe charakterisiert, u. zw. speziell die Erdölprodukte hinsichtlich ihrer Feuergefährlichkeit und die der Produktionskontrolle und der Warenklassifizierung dient. Die Anwendungsmöglichkeit der Flammpunktbestimmung für analytische Zwecke, z. B. zur Bestimmung der Zusammensetzung von Flüssigkeitsmischungen oder von Lösungen fester Körper in brennbaren Flüssigkeiten, schließlich des Reinheitsgrades der Produkte [1], ist bekannt.

Den Flammpunkt definieren wir als die niedrigste Temperatur, bei welcher die über der Oberfläche der erwärmten Flüssigkeit entstehende Dampfquantität ausreichend ist, um mit der Luft eine, bei Annäherung der Flamme zündbare Mischung zu bilden.

Die Methode der Flammpunktbestimmung ist einfach, jedoch genau normiert [2—6], nachdem die äußerlichen Faktoren und die Bestimmungsmethode auf den Flammpunkt einen gewissen Einfluß ausüben. Der Bestimmungsfehler, der in den Normen der verschiedenen Länder zugelassen ist, beträgt 3—5° C. Die Divergenz bei den Bestimmungen von verschiedenen Laboratorien reicht bis zu 20° C [9], die mit verschiedenen Apparatentypen durchgeführten Bestimmungen zeigen dagegen Unterschiede von 7—16° C bei leichten und 6—28° C bei schweren Produkten [7—9].

Der Zusammenhang des Flammpunktes mit anderen Eigenschaften der Brennstoffe, wie Dampfdruck, Siedetemperatur, Viscosität, Konzentration der Komponenten des Gemisches, für die Verbrennung erforderliche Sauerstoffquantität, wurde untersucht und in mehreren theoretisch begründeten und empirischen Formeln ausgenützt [10—20]. Dies ermöglicht die Berechnung des Flammpunktes auf Grund der Kenntnis von einer oder einiger der obengeführten Eigenschaften.

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 16. Mai 1958.

Für Erdölfraktionen, die in einem Temperaturbereiche 40—136° C sieden und Flammpunkte unter 120°C aufweisen, betragen die maximalen Unterschiede zwischen den experimentellen Werten des Flammpunktes und den mit Hilfe der letztens ausgearbeiteten [19, 20] Berechnungsmethoden gefundenen etwa 4,5° C.

Flammpunkt, Dichte und Kohlenwasserstoffstruktur

In der zur Verfügung stehenden Literatur wurde keine Erwähnung über den Zusammenhang des Flammpunktes und der Dichte der Kohlenwasser-

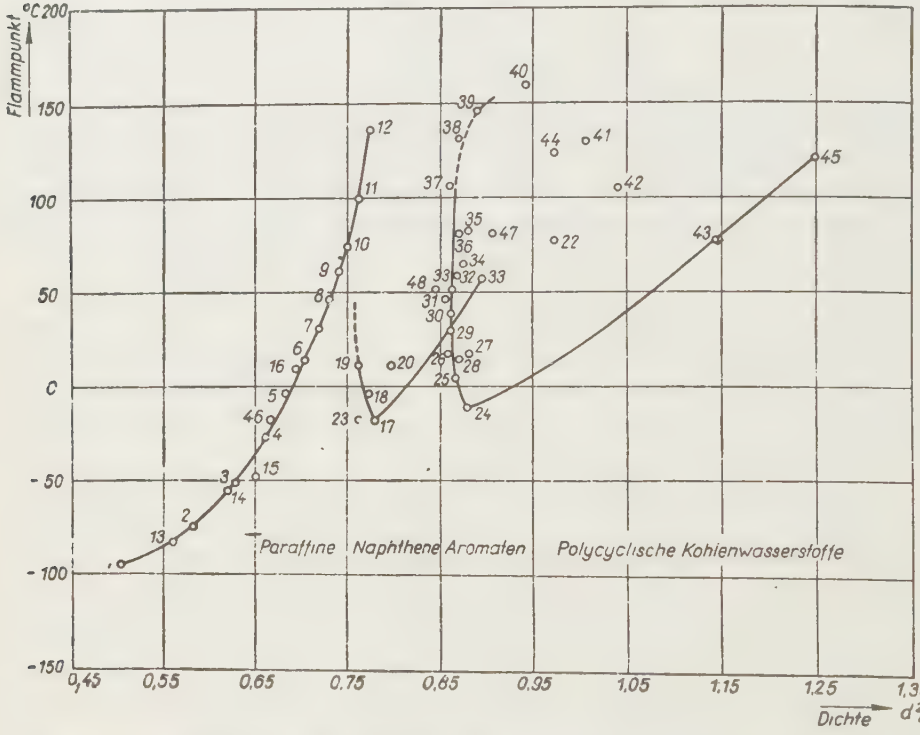


Abb. 1. Die Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte der Kohlenwasserstoffe. Die Numerierung entspricht den lauf. Nr. der Tab. I

stoffe gefunden. Zwecks Feststellung dieses Zusammenhanges wurden aus verschiedenen Quellen [15, 21—26] Daten über den Flammpunkt (t) der einzelnen Kohlenwasserstoffe gesammelt und dieselben neben der Dichte (d) der Kohlenwasserstoffe [27] in Tabelle I zusammengestellt.

Aus dem auf Grund der Tabelle I verfertigten Diagrammes (Abb. 1) ist ersichtlich, daß die Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte deutlich und für einzelne Kohlenwasserstoffe charakteristisch ist.

Tabelle I

Flammpunkte und Dichten der reinen Kohlenwasserstoffe

Lauf. Nr.	Kohlenwasserstoff Summenformel		Dichte d_4^{20}	Quelle	Flammpunkt °C (im geschlossenen Gefäß)	Quelle	Lauf. Nr.	Kohlenwasserstoff Summenformel		Dichte d_4^{20}	Quelle	Flammpunkt °C (im geschlossenen Gefäß)	Quelle
1.	Propan	C_3H_8	0,5005	27	−95	25	25.	Toluol	C_7H_8	0,8670	27	4,5	19
2.	n-Butan	C_4H_{10}	0,5788	27	−75	25	26.	p-Xylol	C_8H_{10}	0,8611	27	17	23
3.	n-Pentan	C_5H_{12}	0,6262	27	−50,5	25	27.	o-Xylol	C_8H_{10}	0,8802	27	17	22
4.	n-Hexan	C_6H_{14}	0,6594	27	−28	25	28.	Äthylbenzol	C_8H_{10}	0,8670	27	15	22
5.	n-Heptan	C_7H_{16}	0,6837	27	−4	19	29.	n-Propylbenzol	C_9H_{12}	0,8620	27	30	22
6.	n-Octan	C_8H_{18}	0,7025	27	13,5	19	30.	iso-Propylbenzol (Cumol)	C_9H_{12}	0,8618	27	36	25
7.	n-Nonan	C_9H_{20}	0,7176	27	31	19	31.	p-Cymol	$C_{10}H_{14}$	0,8573	27	47	22
8.	n-Decan	$C_{10}H_{22}$	0,7299	27	46	19	32.	Diäthylbenzol (75%−ortho + + 25%−para)	$C_{10}H_{14}$	0,868 /25 °C	27	59	25
9.	n-Undecan	$C_{11}H_{24}$	0,7402	27	61	20	33.	Butylbenzol — sec.	$C_{10}H_{14}$	0,86*	24	52	24
10.	n-Dodecan	$C_{12}H_{26}$	0,7487	27	74	19	34.	Amylbenzol (185—195 °C)	$C_{11}H_{16}$	0,874*	26	65,5	25
11.	n-Tetradecan	$C_{14}H_{30}$	0,7626	27	100	19	35.	1,2,4-Triäthylbenzol	$C_{12}H_{18}$	0,8796	27	83	25
12.	n-Hexadecan	$C_{16}H_{34}$	0,7734	27	135**	21	36.	Amyltoluol (206—214 °C)	$C_{12}H_{18}$	0,87*	26	82	25
13.	Isobutan	C_4H_{10}	0,5572	27	−83	25	37.	Diamylbenzol (90% sec + 10% tert.) (260—280 °C)	$C_{16}H_{26}$	0,86*	26	107	25
14.	Isopentan	C_5H_{12}	0,6197	27	−55,5	25	38.	Triamylbenzol (300—320 °C)	$C_{21}H_{36}$	0,87*	26	132	25
15.	2,2-Dimethyl-butan	C_6H_{14}	0,6492	27	−48	25	39.	Tetraamylbenzol (320—350 °C)	$C_{26}H_{46}$	0,89*	26	146	25
16.	2,2,4-Trimethyl-pentan	C_8H_{18}	0,6919	27	+9	25	40.	Di-dodecylbenzol (359—429 °C)	$C_{30}H_{54}$	0,942*	26	160	25
17.	Cyklohexan	C_6H_{12}	0,7786	27	−18	19	41.	Diphenylmethan	$C_{13}H_{12}$	1,006	22	130	22
18.	Methylcyclohexan	C_7H_{14}	0,7694	27	−4	19	42.	Diphenyl	$C_{12}H_{10}$	1,041	22	106	25
19.	1,4-Dimethyl-cyclohexan (trans)	C_8H_{16}	0,7625	27	11	24	43.	Naphtalin	$C_{10}H_8$	1,145	22	79	22
20.	1,2-Dimethyl-cyclohexan (cis)	C_8H_{16}	0,7963	27	11	25	44.	Amylnaphtalin	$C_{15}H_{17}$	0,973	27	124*	24
21.	Dekalin	$C_{10}H_{18}$	0,895*	22	58	22	45.	Anthracen	$C_{14}H_{10}$	1,25	22	121	22
22.	Tetralin	$C_{10}H_{12}$	0,973*	22	77,5	22	46.	n-Amylen	C_5H_{10}	0,666	24	−18	24
23.	Cyclopentan	C_5H_{10}	0,751	26	−18	26	47.	Styrol	C_8H_8	0,907	24	32	24
24.	Benzol	C_6H_6	0,8790	27	−11	19	48.	Dipenten	$C_{10}H_{16}$	0,844	26	51	26

* d_{20}^{20}

** In offenem Gefäß.

Für die homologen Reihen der Paraffinkohlenwasserstoffe sowie für die Kohlenwasserstoffreihen mit zunehmender Ringanzahl besitzt diese Abhängigkeit einen entgegengesetzten Verlauf als für die Homologen des Cyclohexans und des Benzols. Für Mischungen von verschiedenen Kohlenwasserstofftypen wird die Abhängigkeit $t = f(d)$ einen Verlauf annehmen, der von der Quantität der Komponenten und deren Konzentration, im Allgemeinen aber von dem Verhältnis der gesättigten zu den cyclischen Verbindungen abhängt.

Zusammengesetzte Mischungen, wie Erdöle, unterscheiden sich durch ihre Gruppenzusammensetzung. Jedes Erdöl von einer bestimmten Herkunft besitzt eine eigenartige, spezifische Zusammensetzung und kann als eine Mischung einer Reihe von Fraktionen-Homologen betrachtet werden,* welche aus der Mischung durch Destillation erhalten werden können. Die Bestimmung der Abhängigkeit $t = f(d)$ für Erdöle auf Grund der Messung des Flammpunktes und der Dichte der aus ihnen erhaltenen Fraktionen sollte daher die einzelnen Erdölsorten hinsichtlich ihrer Gruppenzusammensetzung charakterisieren. Weiter kann dies ein wichtiger, praktischer Hinweis sein, welche die Schätzung der Qualität der, aus der gegebenen Rohölsorte erhaltenden Produkte erlaubt.

Aus obigem ist ersichtlich, daß die Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte nicht verallgemeinert werden kann und abweichend von den bisher ausgearbeiteten Berechnungsmethoden für den Flammpunkt der Erdölfraktionen, diesem Ziele nur für bestimmte Erdölsorten dienen kann. Nachdem jedoch die einzelnen Raffinerien gewöhnlich Rohöle einer und derselben Sorte verarbeiten, kann die Abhängigkeit $t = f(d)$ gleichfalls für die Kontrolle der Rohöldestillation und der Qualität der Erdölprodukte nützlich sein.

Beschreibung der Versuche

Im Laufe dieser Arbeit wurden Versuche zum Auffinden einer empirischen Abhängigkeit $t = f(d)$ für die aus verschiedenen Erdölsorten erhaltenen Fraktionen unternommen. Zu diesem Zweck wurde ein umfangreiches, experimentelles Material benützt, welches die Flammpunkte und Dichten von verschiedenen Erdölfraktionen umfaßte. Dieses Material wurde im hiesigen Laboratorium im Zusammenhange mit der Prüfung der einzelnen in- und ausländischen Erdölsorten gesammelt.**

* Bei der vereinfachenden Annahme, daß sich die Gruppenzusammensetzung der einzelnen Fraktionen mit der Siedetemperatur nicht ändert und der Gruppenzusammensetzung des Erdöls entspricht.

** Diese Untersuchungen wie auch teilweise die gegenwärtige Arbeit wurden von der Polnischen Akademie der Wissenschaften unterstützt.

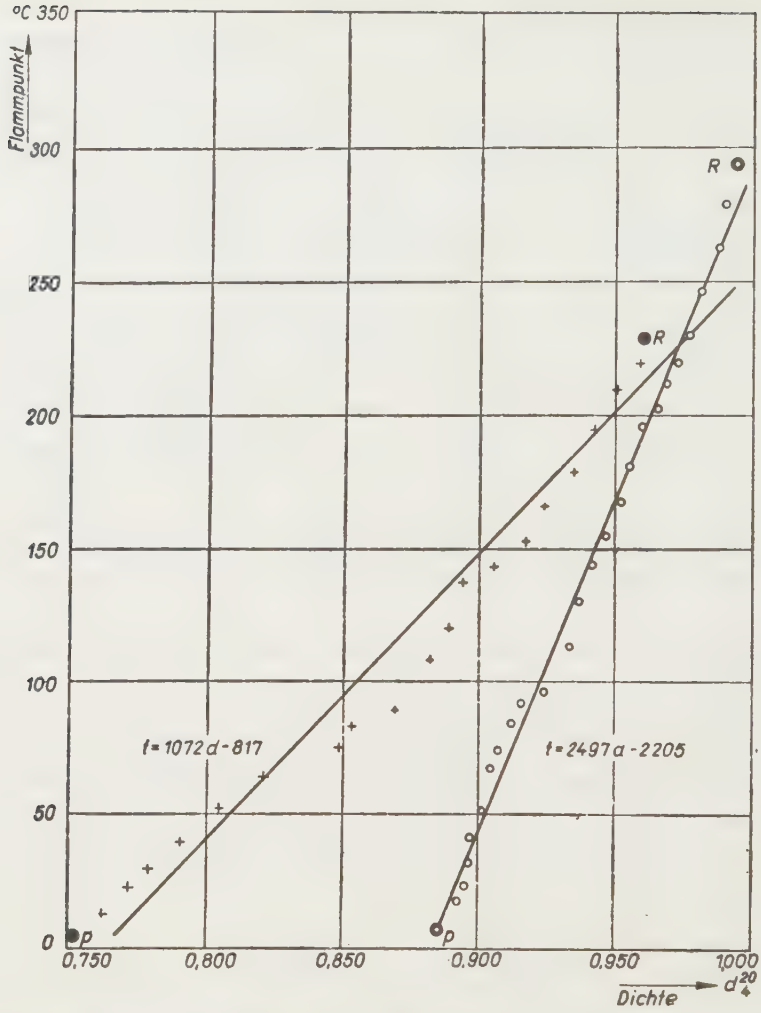


Abb. 2. Erdöl Czarna. Die Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte bei 3% Destillaten (×) und Rückständen (o)

Die Arbeit beruht auf den Ergebnissen der Flammpunkt- und Dichtebestimmungen für die folgenden drei Fraktionsarten, die aus 28 polnischen und 3 ausländischen Erdölen erhalten wurden:

I. Destillate mit engen Siedegrenzen (3% Fraktionen) die durch eine analytische Destillation der Rohöle im Badger-Apparat erhalten wurden. Fraktionen dieser Art wurden aus allen 31 Rohölem erhalten.

II. Destillate mit weiten Siedegrenzen (Mischungen von 3% Fraktionen, die durch sukzessive Zugabe der immer leichteren 3% Fraktionen, im Verhältnisse ihrer prozentualen Ausbeute, zur schwersten 3% Fraktion erhalten worden sind. Mischungen dieser Art wurden nur für 3 ausländische Rohöle erhalten.

III. Destillationsrückstände (Mischungen) mit weiten Siedegrenzen, die ähnlich wie die Fraktionen II aus Erdölrückständen nach der Badger-Destillation und aus 3% Fraktionen erhalten wurden. Solche Mischungen wurden nur für 10 polnischen Rohöle erhalten.

Für jede Erdölsorte bestand jede der obigen Serien aus 20—30 Fraktionen. Die Flammpunkte der untersuchten Fraktionen lagen im Bereiche 0—300° C. Die Bestimmungen wurden

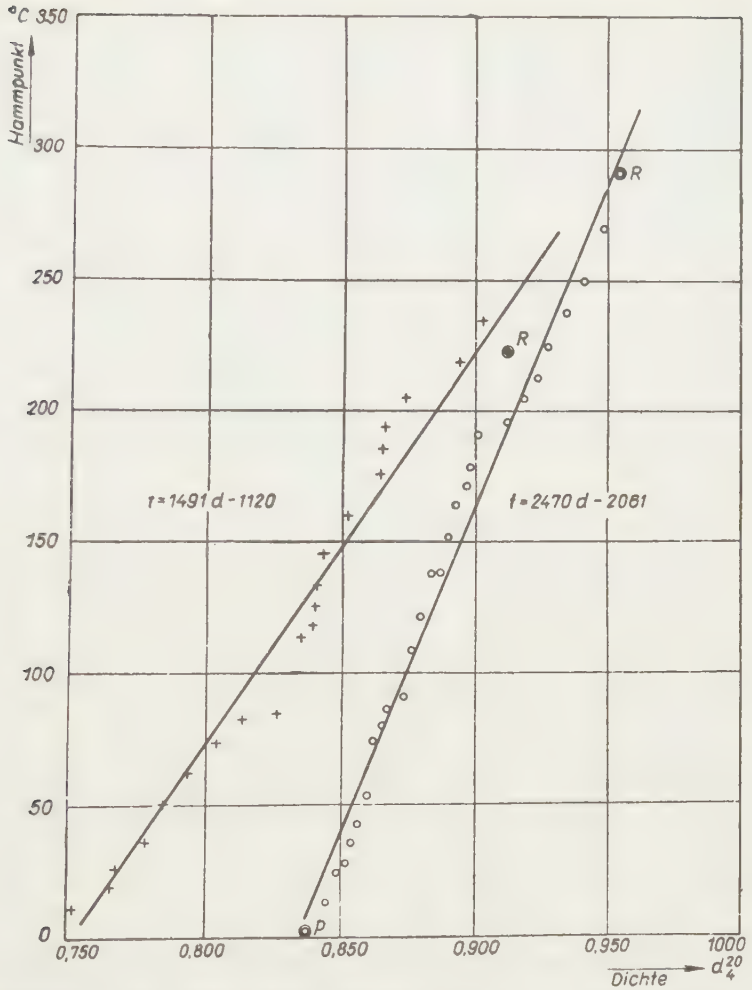


Abb. 3. Erdöl Folusz. Die Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte bei 3% Destillaten (×) und Rückständen (o)

nach den polnischen Normen [2] ausgeführt, wobei für die Fraktionen mit einem Flammpunkte unter 50° C der Abel-Pensky Apparat, für die Fraktionen mit einem Flammpunkte über 50° C der Marcusson Apparat verwendet wurde. Für Fraktionen mit Flammpunkten im Bereiche von 40—60° C wurden die Bestimmungen nach beiden Methoden durchgeführt und der Mittelwert angenommen. Die Dichte wurde mit einem Pyknometer oder mit einer Mohr-Westphalschen Waage bestimmt und auf d_4^{20} umgerechnet.

Die Beispiele der Abhängigkeit $t = f(d)$ für die 3% Destillate und Rückstände der polnischen Rohöle Czarna und Folusz wurden in Abb. 2* und 3,* für die Fraktionen der Destillate mit weiten Siedegrenzen der ausländischen Rohöle in Abb. 4 angegeben. In allen angeführten Fällen ist die

* Die Diagramme wurden auf Grund der früher veröffentlichten Daten [28] verfertigt

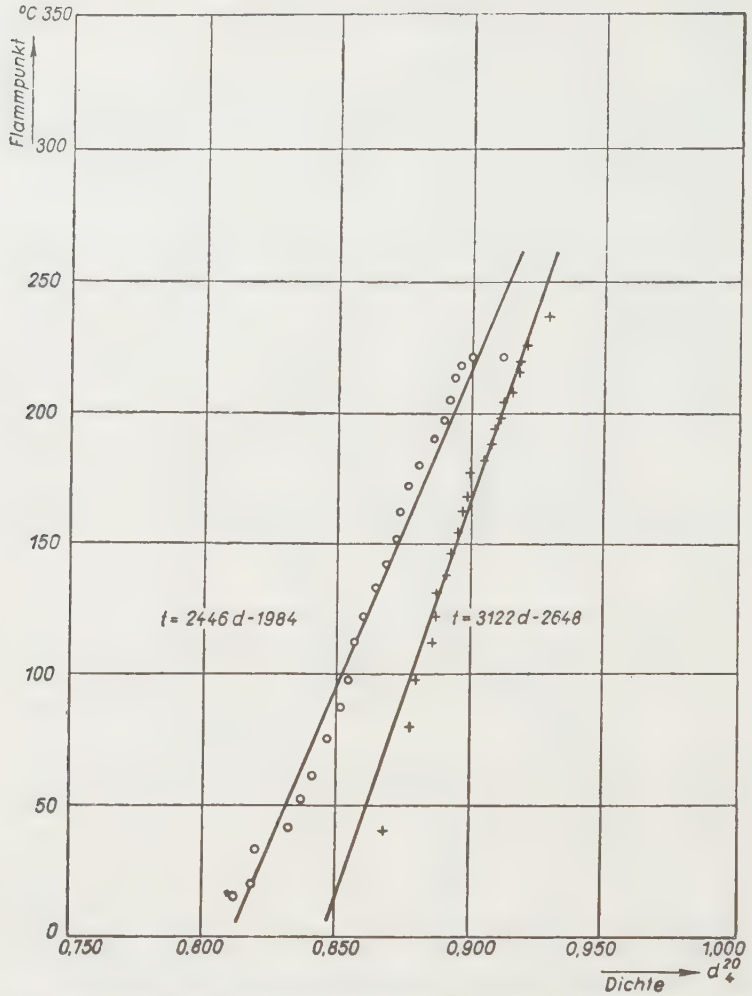


Abb. 4. Die Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte bei Destillaten mit weiten Siedegrenzen aus österreichischen (×) und russischen (Tuimasa) (o) Erdölen

Abhängigkeit $t = f(d)$ in erster Annäherung eine lineare und kann durch die Gleichung

$$t = a \cdot d + b \qquad \text{(I)}$$

ausgedrückt werden.

Die Faktoren »*a*« und »*b*« der Geraden, die in den Diagrammen durch die experimentellen Punkte gezogen wurden, fanden wir mit der Methode der kleinsten Quadrate.

Die auf ähnliche Weise gefundenen Gleichungen der Funktion $t = f(d)$ für einzelne Fraktionsarten der restlichen polnischen und ausländischen

Rohöle, wurden in den Tabellen II und III zusammengestellt. Es wurden auch die mittleren Fehler angegeben, die durchschnittlich bei den scharfen Fraktionen 10° C, bzw. bei den Destillaten mit weiten Siedegrenzen und bei Rückständen 11,5° C betragen. Dies ist zwar keine große Genauigkeit, man muß jedoch berücksichtigen, daß der Bereich der Siedetemperaturen von den, der Abhängigkeit $t = f(d)$ unterliegenden Fraktionen, ein großer ist. Deshalb ist der mittlere Fehler bei der, in Wirklichkeit eine gewisse Krümmung aufweisenden Kurve $t = f(d)$, auch erheblich. In bestimmten Anwendungsfällen kann die Genauigkeit der Methode der Flammpunktbestimmung erhöht werden. Dies geschieht durch eine Zerlegung der Fraktionen eines gegebenen Rohöls in einige engere Bereiche (nach den Siedetemperaturen oder nach den Dichten) und durch Ermittlung von genaueren Gleichungen $t = a \cdot d + b$ gesondert für jeden Bereich (Tabellen II und III).

Tabelle II

Die Abhängigkeit des Flammpunktes (t) von der Dichte (d) der scharfen Fraktionen (3% Destillate), die aus polnischen und ausländischen Erdölen erhalten wurden

Lauf. Nr.	Erdöl	$t = a \cdot d + b$	Der mittlere Fehler (M)°C	Lauf. Nr.	Erdöl	$t = a \cdot d + b$	Der mittlere Fehler (M)°C
1.	Czarna	$t = 1072\ d - 817$	14	17.	Kryg-Czarna	$t = 1353\ d - 1022$	12
2.	Folusz	$t = 1491\ d - 1120$	15	18.	Łodyna	$t = 1471\ d - 1112$	4
3.	Grabownica	$t = 1281\ d - 956$	10	19.	Mokre	$t = 1025\ d - 765$	12
4.	Grabownica paraff.	$t = 1329\ d - 995$	11	20.	Mokre paraff.	$t = 1526\ d - 1154$	11
5.	Klęczany	$t = 1526\ d - 1151$	12	21.	Mrukowa paraff.	$t = 1419\ d - 1058$	11
6.	Mrukowa	$t = 1105\ d - 828$	13	22.	Potok	$t = 1126\ d - 835$	10
7.	Rajskie	$t = 1209\ d - 910$	10	23.	Roztoki	$t = 1462\ d - 1095$	5
8.	Świerchowa	$t = 1211\ d - 921$	9	24.	Równe	$t = 1090\ d - 822$	13
9.	Wańkowa	$t = 1368\ d - 1035$	9	25.	Równe paraff.	$t = 1436\ d - 1080$	11
10.	Wielopole paraff.	$t = 1025\ d - 768$	9	26.	Tyrawa	$t = 1424\ d - 1071$	9
11.	Biecz	$t = 1468\ d - 1119$	17	27.	Wielopole	$t = 1117\ d - 838$	9
12.	Graby	$t = 1408\ d - 1050$	5	28.	Wulkan	$t = 1156\ d - 858$	8
13.	Harklowa	$t = 1069\ d - 801$	12	29.	Österreichisches	$t = 1680\ d - 1329$	9
14.	Humniska	$t = 1413\ d - 1054$	5	30.	Russisches (Sokolowogorsk)	$t = 1584\ d - 1206$	7
15.	Iwonicz	$t = 1093\ d - 833$	11	31.	Russisches (Tuimasa)	$t = 1268\ d - 942$	7
16.	Jaszczew	$t = 1367\ d - 1019$	6				

Tabelle III

Die Abhängigkeit des Flammpunktes (t) von der Dichte (d) der Fraktionen mit weiten Siedegrenzen (Rückstände u. Destillate), die aus polnischen und ausländischen Erdölen erhalten wurden

Lauf. Nr.	Erdöl	Fraktionsart	$t = a \cdot d + b$	Der mittlere Fehler (M)°C
1.	Czarna	Rückstände	$t = 2497\,d - 2205$	13
2.	Folusz		$t = 2470\,d - 2061$	10
3.	Grabownica paraff.		$t = 2213\,d - 1824$	14
4.	Grabownica		$t = 2217\,d - 1830$	15
5.	Klęczany		$t = 2531\,d - 2083$	5
6.	Mrukowa		$t = 2221\,d - 1873$	16
7.	Rajskie		$t = 2183\,d - 1818$	14
8.	Swierchowa		$t = 2870\,d - 2509$	13
9.	Wańkowa		$t = 2710\,d - 2333$	5
10.	Wielopole paraff.		$t = 1959\,d - 1678$	12
11.	Österreichisches	Destillate	$t = 3122\,d - 2648$	14
12.	Russisches (Sokolowogorsk)		$t = 2653\,d - 2165$	10
13.	Russisches (Tuimasa)		$t = 2446\,d - 1984$	8

Tabelle IV

Die Genauigkeit der vereinfachten Bestimmungsweise der Abhängigkeit des Flammpunktes (t) von der Dichte (d) bei den Erdölfraktionen

Erdöl	Fraktionsart	d_4^{20}, g/cm³			t, °C		
		exper.	berechn.	Fehler	exper.	berechn.	Fehler
Czarna	*3% Destillate:*						
	Anfangsfraktion ...	0,7517	0,7685	−0,0168	5	9	− 4
	Endfraktion	0,9606	0,9755	−0,0851	229	213	+16
	Rohöl	0,8856	0,8858	−0,0002	7	6	+ 1
	Destillationsrückstand	0,9946	1,0008	−0,0058	294	278,5	+15,5
Folusz	*3% Destillate:*						
	Anfangsfraktion	0,7486	0,7545	−0,0059	5,5	−3,5	+9,0
	Endfraktion	0,9118	0,9084	+0,0034	235	240,0	−5
	Rohöl	0,8373	0,8350	+0,023	2	7,5	−5,5
	Destillationsrückstand	0,9542	0,9524	+0,0018	291	296	−5

Die Geraden $t = a \cdot d + b$ für 3% Destillate und Rückstände mit weiten Siedegrenzen, die aus einigen Rohölen (z. B. Czarna und Folusz) erhalten wurden, kann man auf vereinfachte Weise ermitteln und zwar auf Grund der

Messung des Flammpunktes und der Dichte der ersten und letzten 3% Fraktion, bzw. des Rohöls und seines schwersten Rückstandes. Die Koordinaten dieser Punkte, die in Abb. 2 und 3 mit den Buchstaben *R* und *P* bezeichnet wurden, entsprechen den gefundenen Gleichungen mit einer Genauigkeit, die im Bereich der angegebenen mittleren Fehlergrenzen liegt (Tabelle IV).

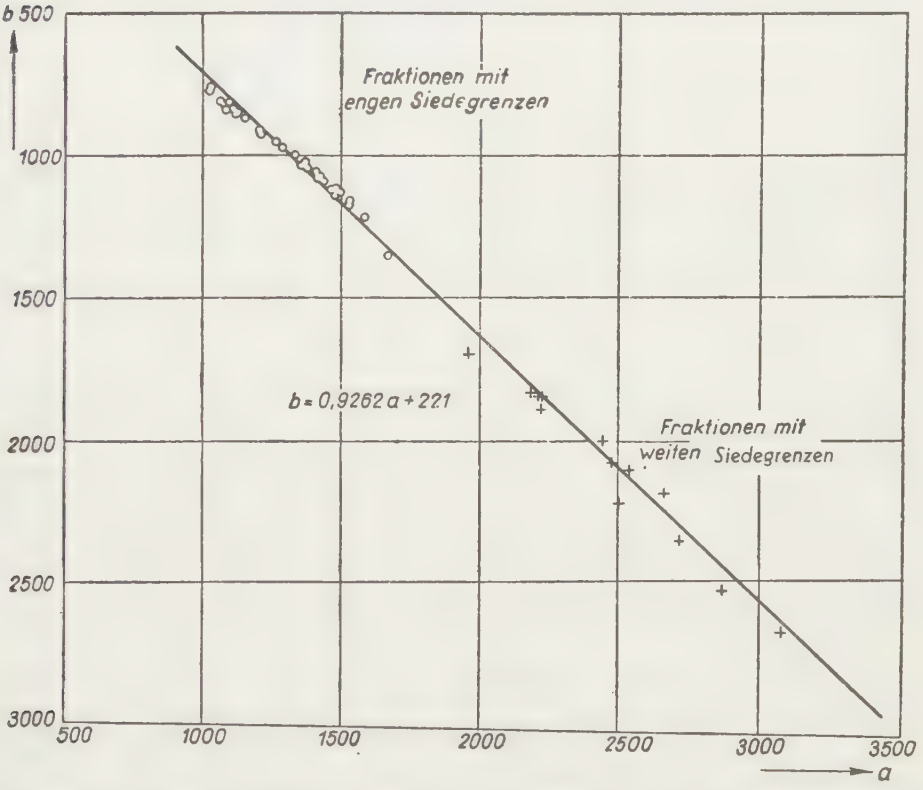


Abb. 5. Charakteristik der Erdöle vermittels der Koeffizienten *a* und *b* der Gleichungen $t = a \cdot d + b$ für Fraktionen mit engen (o) und weiten (×) Siedegrenzen

Die Werte der Koeffizienten »*a*« und »*b*« sind für jede Erdölsorte charakteristisch. Es hat sich gezeigt, daß wenn wir die einzelnen Erdöle als Punkte im System mit Koordinaten »*a*« und »*b*« darstellen, so bilden diese Punkte eine Gerade (Abb. 5).

Die Gleichung dieser Geraden wurde mit der Methode der kleinsten Quadrate berechnet. Als Grundlage dienten die Koeffizienten »*a*« und »*b*« der 44 Gleichungen, die in den Tabellen II und III zusammengestellt sind.

Die Gleichung hat folgende Gestalt:

$$b = -0{,}9262 \cdot a + 221 \qquad \text{(II)}$$

Die, separat für Fraktionen mit weiten Siedegrenzen auf Grund der Tabelle III berechnete Gleichung:

$$b = -0{,}8916 \cdot a + 123 \qquad \text{(III)}$$

Für 3% Fraktionen (Tabelle II) berechnete Gleichung:

$$b = -0{,}7836 \cdot a + 40 \qquad \text{(IV)}$$

Wegen größerer Anzahl von Daten ist Gleichung IV genauer. Nach Einsetzen des Wertes »*b*« aus Gleichung IV in Gleichung I erhalten wir folgende Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte

$$t = a(d - 0{,}7836) + 40 \qquad \text{(V)}$$

wo nur »*a*« ein die Erdölfraktionen charakterisierendes Parameter bedeutet. Dieses Parameter wurde Dichte—Flammpunkt Konstante benannt.

Nachdem die Gleichung (V) eine Menge der vom Punkte mit Koordinaten $t = 40°$ C, $d = 0{,}7836$ g/ml ausgehenden Geraden darstellt, genügt die Bestimmung des Flammpunktes und der Dichte von nur einer Fraktion, um die annähernde Abhängigkeit $t = f(d)$ für eine gegebene Reihe der von einem bestimmten Erdöle abstammenden Fraktionen graphisch darstellen zu können.

Auf Grund des bisher erhaltenen Versuchsangaben (Abb. 5) kann man feststellen, daß:

1. Die im Intervall 1025—1680 liegenden Werte der Dichte—Flammpunkt Konstante (DF Konstante) charakterisieren enge Fraktionen. Zu diesen gehören alle, über 100° C siedenden Destillate in einem nicht weiteren Bereiche, als die maximalen Siedegrenzen der auf dem Badger Apparat erhaltenen Fraktionen, was 25° C entspricht.

2. Die höher als 1959 liegenden Werte der DF Konstante sind für die Fraktionen mit weiten Siedegrenzen charakteristisch. Dies gilt sowohl für die Destillate wie auch für die Destillationsrückstände.

3. In den Intervallen 1025—1680 und 1959—3122 sind die Differenzen der DF Konstante mit den Differenzen in der Gruppenzusammensetzung der Erdöle und deren Fraktionen verbunden. Höhere Werte der DF Konstante weisen auf einen paraffinischen, niedrigere auf einen naphthenischen Charakter des Rohöles hin.

Die deutlichsten Differenzen in dieser Hinsicht zeigen die Werte im Bereiche 1025—1680, d. i. für 3% Destillate, was aus Abb. 6 (die ein Ausschnitt des Diagramms 5 darstellt) ersichtlich ist.

Prinzipiell könnte auf Grund einer Berechnung (nach Formel V) der DF Konstante einer beliebigen Erdölfraktion die Bestimmung der Weite

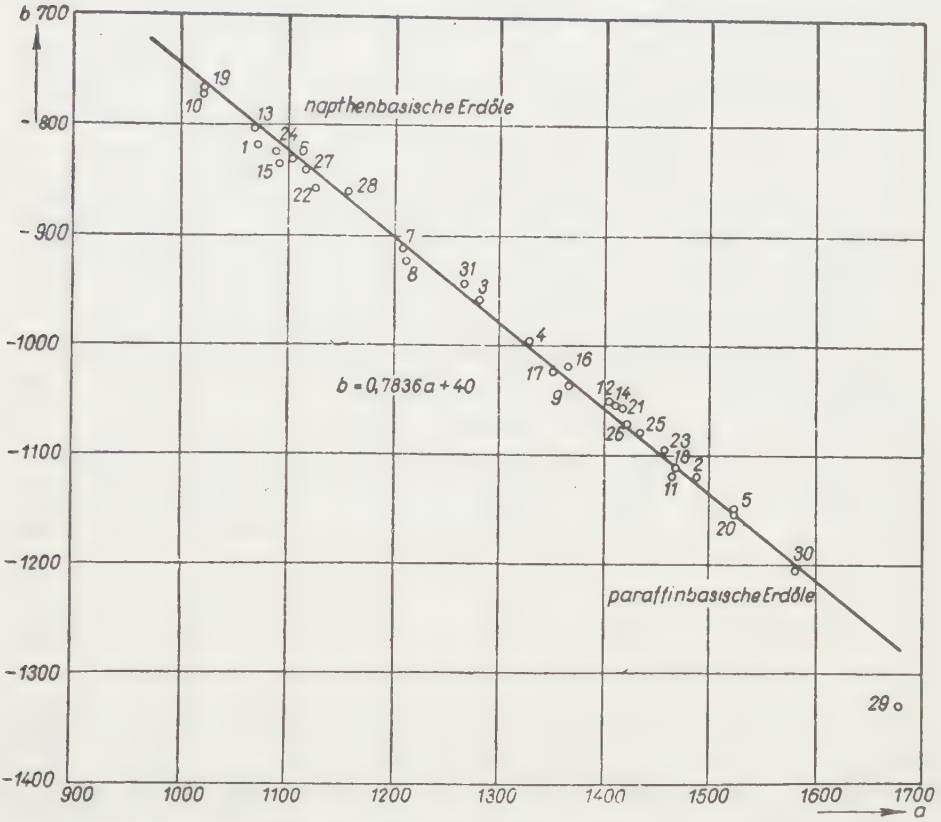


Abb. 6. Charakteristik der Erdöle vermittels der Koeffizienten a und b der Gleichungen $t = a \cdot d + b$ für 3% Destillate. Die Numerierung entspricht den lauf. Nr. der Tab. II

ihrer Siedegrenzen möglich sein. Bei scharfen Fraktionen dürfte die Berechnung der DF Konstante die Bestimmung der Gruppenzusammensetzung der Fraktion, bzw. des Grundgehaltes des Rohöls, aus welchem die Fraktion erhalten wurde, ermöglichen. Den jetzigen Bearbeitungsstand berücksichtigend, ist jedoch die Genauigkeit der Formel (V) zu gering, um für sie eine derartige praktische Anwendung zu finden. Die Bestimmung der DF Konstante nach der beschriebenen Methode kann dagegen bei der Klassifizierung der Erdöle Anwendung finden. Um die Anwendungsmöglichkeit der DF Konstante für diesen Zweck zu veranschaulichen, wurden in Tabelle V die

Tabelle V

Analysendaten einiger polnischen Erdöle im Vergleich mit der Dichte—Flammpunkt Konstante

Erdöl	Czarna*	Wielopole paraff.	Rajskie	Klęczany	Folusz*
Lauf. Nr. der Tab. II. bez. Numerierung der Abb. 6.	1	10	7	5	2
Dichte—Flammpunkt Konstante	1072	1025	1209	1526	1491
Wasserstoffgehalt, % H	12,38	12,59	13,46	13,59	13,30
Eigenschaften des Rohöls:					
d_4^{20}, g/ml	0,8856	0,8534	0,8150	0,8176	0,8373
Flammpunkt, °C	7	−3	14	−9	2
Paraffingehalt, %	0,74	0,42	0,11	1,68	4,45
Verkoksungsneigung (nach Conradson), %	4,0	2,47	0,71	0,3	1,3
Schwefelgehalt, %	0,318	0,117	0,06	0,243	0,360
Destillation nach Engler:					
Fr. bis 200 °C, d_4^{20}/Vol.—%	0,7590/29,5	0,7644/36	0,7490/48	0,7514/42	0,7551/30
Fr. 200—300 °C, d_4^{20}/Vol.—%	0,8500/19,5	0,8396/26	0,8287/23	0,8201/23	0,8175/23,5
Rückstand, d_4^{20}	0,9654	0,9426	0,9111	0,8920	0,8981
Rückstand nach Badger-Destillation bis %/°C	41,7/346°	37,9/318°	28,2/337°	14,40/420°	35,8/330°
d_4^{20}	0,9839	0,9590	0,9279	0,9298	0,9319
Flammpunkt, °C	236,5	210	215	278	240,5
Asphaltene, %/% des Rohöls	7,6/3,15	6,0/2,26	1,12/0,32	0,04/0,01	1,36/0,49
Harze, %/% des Rohöls	18,5/7,7	19,1/7,2	11,3/3,2	15,5/2,54	21,92/7,9
Öl, %/% des Rohöls	74,5/31,4	74,1/28,1	87,5/24,7	83,1/13,62	66,9/24,1
Eigenschaften des Öls:					
d_4^{20}	0,9656	0,9206	0,9117	0,9099	0,9280
Viscosität bei 100 °F, cSt	1682	107,7	123,8	358,0	420,5
Viscosität bei 210 °F, cSt	35,3	9,4	10,8	21,0	21,22
Viscositätsindex	−10,6	59,5	72,5	73,4	56,4
Gehalt an aromatischen Bestandteilen (chromatographisch bestimmt), %/% des Rohöls	44,3/18,5	44,3/11,5	37,5/9,25	31,0/4,2	41,8/14,9

* Siehe auch [28].

wichtigeren Eigenschaften einiger polnischen Rohöle mit verschiedenen Werten der DF Konstante zusammenfaßt.

Wie aus Tabelle V ersichtlich, der Wert der DF Konstante ist proportional zum Sättigungsgrad des Rohstoffes mit Wasserstoff und kann ein empfindlicher Index für viele Eigenschaften der Erdöle und deren Fraktionen sein. Z. B. für die Erdöle Wielopole, Rajskie, Klęczany (die mit den Zahlen 10, 7 und 5 bezeichneten Punkte der Abb. 6) mit der Steigerung der DF Konstante sinken regulär die Dichten der Destillate mit denselben Siedegrenzen, sowie auch die Dichten der Destillationsrückstände bei demselben Abdestillierungsgrad des Rohöles.

In den Destillationsrückständen (Masuten) sinkt der Gehalt an Asphaltenen und Harzen (auf Rohöl umgerechnet) und in dem, aus dem Rückstande erhaltenen Öle, der Gehalt an aromatischen Fraktionen. Im Zusammenhange damit steigt der Viscositätsindex des Öles mit gleichzeitiger Abnahme seiner Dichte. Die Erdöle Czarna und Folusz (die mit den Zahlen 1 und 2 bezeichneten Punkte der Abb. 6) zeigen die Differenzen bei oben angeführten Eigenschaften in einem noch höheren Grade. Unter den Erdölgruppen mit naheliegenden Werten der DF Konstante, wie die Erdöle Czarna und Wielopole (die mit den Zahlen 1 und 10 bezeichneten Punkte der Abb. 6), sowie bei den Erdölen Folusz und Klęczany (die mit den Zahlen 2 und 5 bezeichneten Punkte der Abb. 6) sind im allgemeinen die Differenzen der Eigenschaften im ähnlichen Grade nicht zu beobachten.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde festgestellt, daß bei den einzelnen homologen Reihen der Kohlenwasserstoffe eine strikte Abhängigkeit des Flammpunktes (t) von der Dichte (d) besteht.

Unter Annahme, daß für eine gegebene Reihe von Fraktionen, welche aus einem bestimmten Erdöl erhalten worden sind, die Abhängigkeit $t = f(d)$ in erster Annäherung eine lineare ist, wurde eine empirische Formel

$$t = a(d - 0{,}7836) + 40$$

aufgestellt. In dieser Formel ist »a« eine neue Konstante (Dichte—Flammpunkt Konstante benannt), welche von der Weite der Siedegrenzen der Fraktion und der Gruppenzusammensetzung des Erdöls abhängig ist und als Ergänzung bei der Klassifizierung der Erdöle dienen kann.

LITERATUR

1. R. Koczwański, W. Leśniański: Zeszyty Naukowe Politechniki Sląskiej Nr. 12, Chemia Z. **2**, 7—19 (1957), [Abhandlungshefte der Schlesischen Technischen Hochschule Nr. 12, Chemie, Heft **2**, 7—19 (1957)].
2. Polski Komitet Normalizacyjny, Normy polskie (Polnischer Normenausschuß, Polnische Normen): PN (C-04007-8) 1949, PN (C-04009) 1952, PN-56 (C-04009).
3. S. S. S. R. — Gosudarstwiennyje standarty, Nieftieprodukty, Metody ispytanij (Staatliche Normen USSR, Erdölprodukte, Prüfungsmethoden) Moskwa 1957: GOST-4333—48, GOST-6356—52.

4. Deutscher Normenausschuß DIN, Mineralöl- und Brennstoffnormen. Berlin 1956: DIN-51755, DIN-51758, DIN-51784.
5. The Institute of Petroleum, Standard Methods for Testing Petroleum and its Products, 15. ed. London 1956: IP-33/55, IP-34/55, IP-113/53, IP-35/42, IP-36/55.
6. ASTM Committee D-2: ASTM Standards on Petroleum Products and Lubricants, Philadelphia, 1953: D 56-52, D 92-52, D 93-52.
7. L. G. Gurwitsch: Naucznyje osnowy pierierabotki niefti (Wissenschaftliche Grundlagen der Erdölverarbeitung). Gostoptiechizdat, Moskwa 1940.
8. The Science of Petroleum Vol. II, 1402, Oxford University Press, London 1938.
9. C. Zerbe: Mineralöle und verwandte Produkte (Berlin) 1952.
10. E. W. Thiele: Ind. Eng. Chem. **19,** 259 (1927).
11. E. Kadmer: Chemiker Zeitung **54,** 871 (1930).
12. E. L. Lederer: Chemisch Weekblad **43,** 338 (1947).
13. A. F. Orlicek, H. Pöll: Hilfsbuch für Mineraltechniker (Wien) 1951 I. Bd. Tafel 52.
14. W. M. Thornton: Phil. Mag. **33,** 190 (1917); Journ. Chem. Soc. **112,** Abstr. II, 164 (1917).
15. E. Mack, C. E. Boord, H. N. Barham: Ind. Eng. Chem. **15,** 963 (1923).
16. W. R. Ormandy, E. C. Craven: Journ. Inst. Petr. Techn. **8,** 145 (1922); **9,** 33 (1923).
17. E. C. Craven, B. G. Banks: Journ. Inst. Petr. Techn. **8,** 490 (1922).
18. W. L. Nelson: Petroleum Refinery Engineering. London 1949.
19. M. Van Winkle: Petroleum Rafiner. **33,** Nr. 11, 171 (1954).
20. R. M. Butler, G. M. Cooke, G. G. Lukk, B. G. Jameson: Ind. Eng. Chem. **48,** 808 (1956).
21. M. V. Sullivan, J. K. Wolfe, W. A. Zisman: Ind. Eng. Chem. **39,** 1607 (1947).
22. The Associated Factory Mutual Fire Insurance Companies: Ind. Eng. Chem. **32,** 880 (1940).
23. J. D'Ans, E. Lax: Taschenbuch für Physiker und Chemiker. Berlin 1943.
24. G. Armistead Jr.: Safety in Petroleum Refining and Related Industries (I. G. Simonds et Co., Inc. Oil Insurance Underwriters, New-York) 1950.
25. I. Mellan: Industrial Solvents, 2nd ed. (Reinhold Publ. Corp., New York) 1950.
26. C. Marsden: Solvents Manual (Cleaver-Hume Press Ltd., London) 1954.
27. R. D. Obolencew: Fiziczeskije konstanty uglewodorodow żidkich topliw i masieł (Physikalisch-chemische Konstanten der Kohlenwasserstoffe der flüssigen Brennstoffe und Mineralöle). Gostoptiechizdat, Moskwa 1953.
28. W. Kisielow: Nafta **11,** 105, 133 (1955).

CORRELATION BETWEEN THE DENSITY AND FLASH POINT OF PURE HYDROCARBONS AND PETROLEUM FRACTIONS

W. KISIELOW

(Department for the Technology of Petroleum and Liquid Fuels, Silesian Polytechnical University, Gliwice, Poland)

Summary

In certain homologue series of hydrocarbons, a definite correlation was found by the author between values of flash point (t) and density (d).

On presuming that, for a series of fractions obtained from a given petroleum the function $t = f(d)$ is in first approximation a linear one, an empirical equation was derived by the author, expressed as

$$t = a(d - 0{,}7836) + 40$$

where a is a new constant denominated as flash point density constant: The numeric value of this constant depends on the limits of b. p. of the fraction and on the group composition of petroleum. The new constant may be considered as a complementary data when classifying crude oils.

СВЯЗЬ ПЛОТНОСТИ И ТОЧКИ ВОСПЛАМЕНЕНИЯ ЧИСТЫХ УГЛЕВОДОРОДОВ И ФРАКЦИЙ НЕФТИ

В. КИСЕЛЕВ

(Кафедра технологии нефти и жидкого топлива Силезского политехнического института, г. Гливицы, Польша)

Р е з ю м е

В отдельных гомологических рядах углеводородов автор обнаружил определенную зависимость между точкой воспламенения (t) и плотностью (d):

С предположением того, что для полученных из определенной нефты отдельных фракций функция $t = f(d)$ в первом приближении является линейной, автор выводит эмпирическое уравнение вида:

$$t = a(d - 0{,}7836) + 40,$$

где a — новая постоянная, величина которой зависит от пределов температуры кипения данной фракции и группового состава нефти. При классификации нефти эта постоянная может учитываться в качестве дополнительного показателя.

Prof. Dr. Wlodzimierz KISIELOW, Ul. Strzody 23, Gliwice, Polen

DIFFUSIONSVORGÄNGE BEI DER BILDUNG VON CELLULOSEREGENERATFASERN

H. KLARE und A. GRÖBE

(Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Faserstoff-Forschung, Teltow-Seehof)

Eingegangen am 5. Juni 1958*

Behandelt man Cellulosexanthogenat-Modellfäden, wie sie durch Ausfließenlassen von Viskose durch eine Kapillare in 2n $(NH_4)_2SO_4$-Bäder nach HERMANS leicht hergestellt werden können, mit Lösungen von Salzen zweiwertiger Kationen wie $ZnSO_4$, $CdSO_4$ oder anderen, so beobachtet man eine bereits von HERMANS [1] beschriebene charakteristische Erscheinung. Das sich durch Eindiffundieren der zweiwertigen Kationen bildende, schwerlösliche Cellulose-Xanthogenat des Zinks, Cadmiums oder anderer Metallionen ist durch eine scharfe, im Mikroskop ausgezeichnet sichtbare Grenzlinie von dem im Innern des Modellfadens noch vorhandenen Na—NH_4-Xanthogenat getrennt. Abb. 1 zeigt die Aufnahme eines derartigen Modellfadens, der 4 Minuten lang mit einer Lösung von 20 g $CdSO_4$/l behandelt wurde.

Diese durch das eindiffundierende Zn oder Cd und die Bildung von Zn- bzw. Cd-Cellulosexanthogenat in der Randzone des Fadens hervorgerufene Strukturänderung des Cellulosexanthogenats bleibt bei der Zersetzung des Xanthogenats mit H_2SO_4 erhalten, und es ergeben sich Querschnittsbilder der daraus hergestellten Cellulosehydrat-Modellfäden, wie sie die Abb. 2, 3 und 4 zeigen, die mit steigenden Mengen von $CdSO_4$ in der Reaktionslösung erhalten werden. Es ist nicht zu verkennen, daß diese Bilder eine auffallende Ähnlichkeit mit den bekannten Kern—Mantel-Strukturen der technisch hergestellten Viskoseseide besitzen [2].

Es wird im folgenden gezeigt, daß Untersuchungen über die Diffusion zweiwertiger Kationen in Modellfäden die Möglichkeit bieten, die z. Zt. noch strittige Frage zu klären, ob die mikroskopisch beobachtete Randzone im fadenförmigen Cellulosexanthatgel, welche zweifellos aus dem Xanthogenat eines zweiwertigen Kations besteht, die Ursprungsform der Mantelzone eines Viskosefadens darstellt. Bekanntlich konnten MOREHEAD und SISSON als erste nachweisen, daß die Stärke der Mantelzone eines Viskosefadens u. a. vom steigenden $ZnSO_4$-Gehalt der technischen Spinnbäder abhängt [3].

* Vorgetragen von H. KLARE auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 13. Mai 1958.

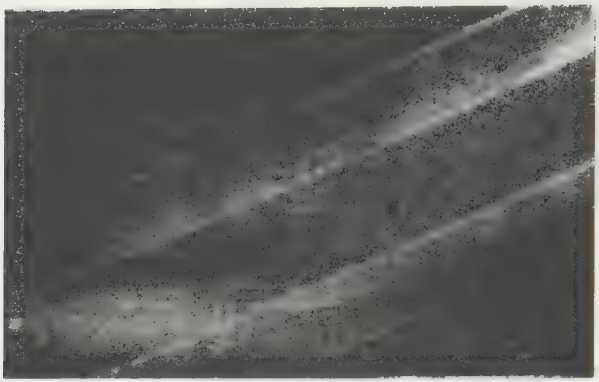


Abb. 1. Cellulosexanthogenat-Modellfaden, 4 Min. mit einer Lösung von 20 g $CdSO_4$/l behandelt

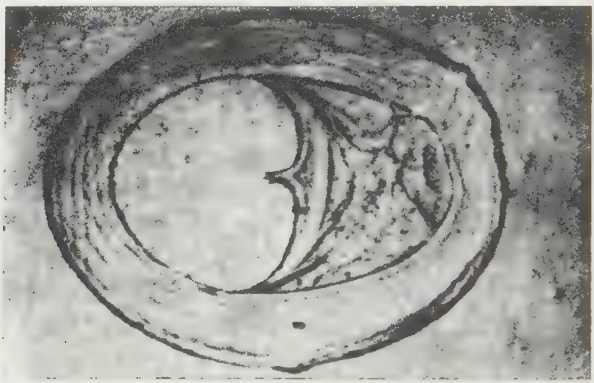


Abb. 2. Querschnitt eines Cellulosehydrat-Modellfadens als Xanthatfaden mit einer Lösung von 10 g $CdSO_4$/l behandelt

Abb. 3 wie Abb. 2, als Xanthatfaden mit einer Lösung von 20 g $CdSO_4$/l behandelt

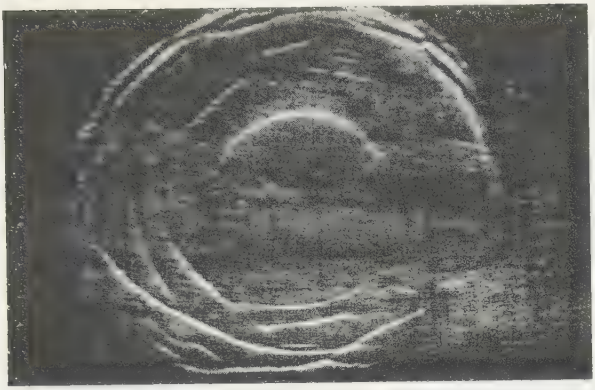


Abb. 4 wie Abb. 2, als Xanthatfaden mit einer Lösung von 40 g $CdSO_4$/l behandelt

Die quantitative Untersuchung des Diffusionsverlaufes von Cd-Ionen in einen Cellulosexanthogenatgelfaden in Abhängigkeit von der $CdSO_4$-Konzentration ergibt, daß die Diffusionsgeschwindigkeit erheblich mit wachsender Konzentration an $CdSO_4$ in der Reaktionslösung ansteigt, wie man aus Abb. 5 sehen kann. In der Zeiteinheit wird die Randzone um so stärker, je höher die Konzentration der angewandten $CdSO_4$-Lösung ist. Ich möchte an dieser Stelle noch bemerken, daß wir anstelle des im technischen Viskosespinnprozeß verwendeten $ZnSO_4$ für unsere Modelluntersuchungen $CdSO_4$ benutzten, da

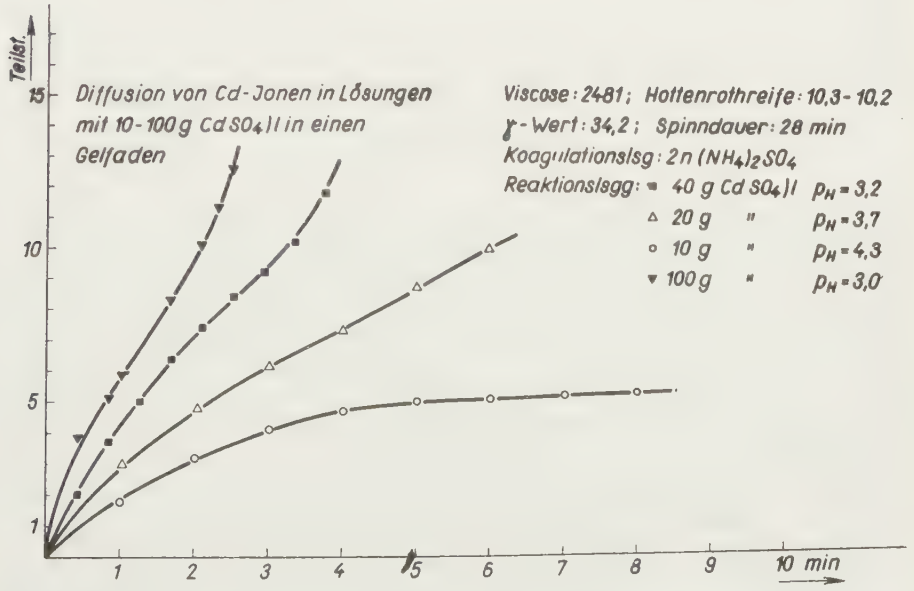


Abb. 5. Diffusion von Cd-Ionen aus Lösungen mit 10—100 g $CdSO_4$/l in einen Gelfaden

die Kontraste der Grenzlinien schärfer sind und besser demonstriert werden können. Im übrigen sind aber alle Erscheinungen beim $ZnSO_4$ analog denen des $CdSO_4$. Untersucht man die Diffusion von Cd-Ionen in Gelfäden in Gegenwart von Salzen wie $(NH_4)_2SO_4$, Na_2SO_4 oder $MgSO_4$, so stellt man fest, daß die Randzonenbildung ebenso auftritt wie in salzfreien $CdSO_4$-Lösungen, daß aber durch den Salzzusatz die Diffusionsgeschwindigkeit der zweiwertigen Kationen verzögert wird. Dabei zeigt $(NH_4)_2SO_4$ den geringsten Einfluß, während $MgSO_4$ und Na_2SO_4 einen ausgeprägten Verzögerungseffekt besitzen.

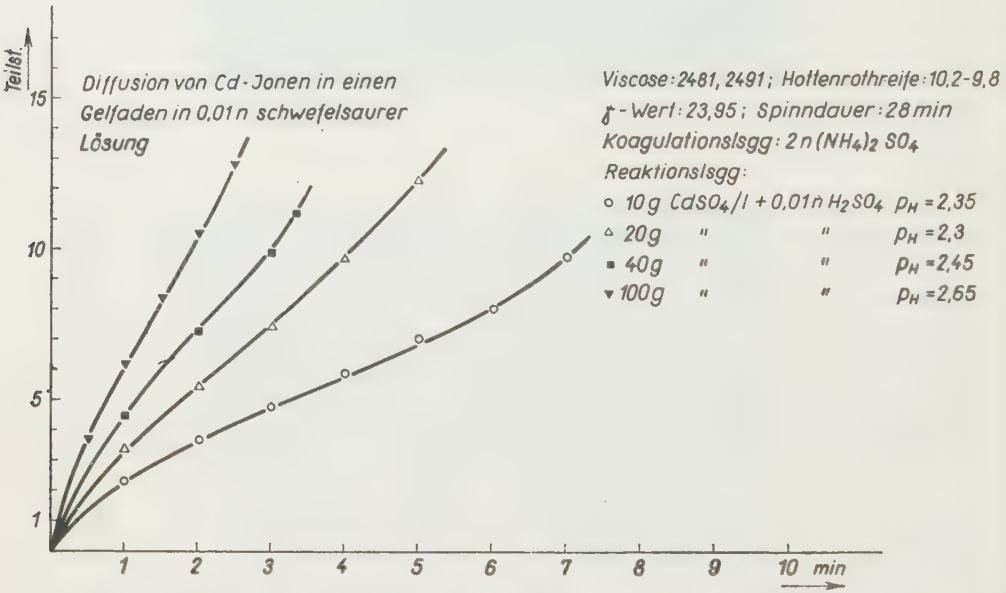


Abb. 6. Diffusion von Cd-Ionen in einen Gelfaden in 0,01n schwefelsaurer Lösung

Im gleichen Sinne verzögernd wirkt auch eine Erhöhung der Konzentration von Na_2SO_4 oder $MgSO_4$ bei gleichbleibender $CdSO_4$-Konzentration.

Besonders interessant sind nun die Ergebnisse des Diffusionsverhaltens zweiwertiger Kationen in saurer Lösung. Bringt man die $CdSO_4$-enthaltende Reaktionslösung durch Zugabe von H_2SO_4 auf eine 0,01 Normalität an H_2SO_4 (pH = 2,3), so erfolgt die Diffusion der Cd-Ionen in den Gelfaden mit kaum merklich gesteigerter Geschwindigkeit, verglichen mit den neutralen $CdSO_4$-Lösungen, wie aus Abb. 6 zu sehen ist.

Erhöht man aber die Acidität der $CdSO_4$-haltigen Reaktionslösungen auf 0,1n an H_2SO_4 (pH = 1,15—1,3), so wird die Diffusionsgeschwindigkeit der Cd-Ionen in den Gelfaden größer, wie Abb. 7 zeigt. Setzt man zu den sauren $CdSO_4$-Lösungen außerdem noch die bereits früher genannten Neutralsalze zu, so erhält man — bei praktisch kaum verändertem pH-Wert der Lösung —

wieder eine diffusionsgeschwindigkeitsverzögernde Wirkung, die bei Anwesenheit von $MgSO_4$ und Na_2SO_4 größer ist als bei $(NH_4)_2SO_4$. Diese Beobachtungen sind deshalb besonders aufschlußreich, weil sie eine direkte Bestätigung dafür erbringen, daß trotz der relativ stark sauren Reaktionslösung die Bildung einer aus Cd-Cellulosexanthogenat bestehenden Randzone erfolgt, deren Verschiebung zum Innern des Fadens noch gut beobachtet und vermessen werden kann. Erst nach etwa 70 sec. Einwirkungszeit der sauren Lösung setzt im Innern des Fadens eine Bläschenbildung durch Zersetzung des dort noch

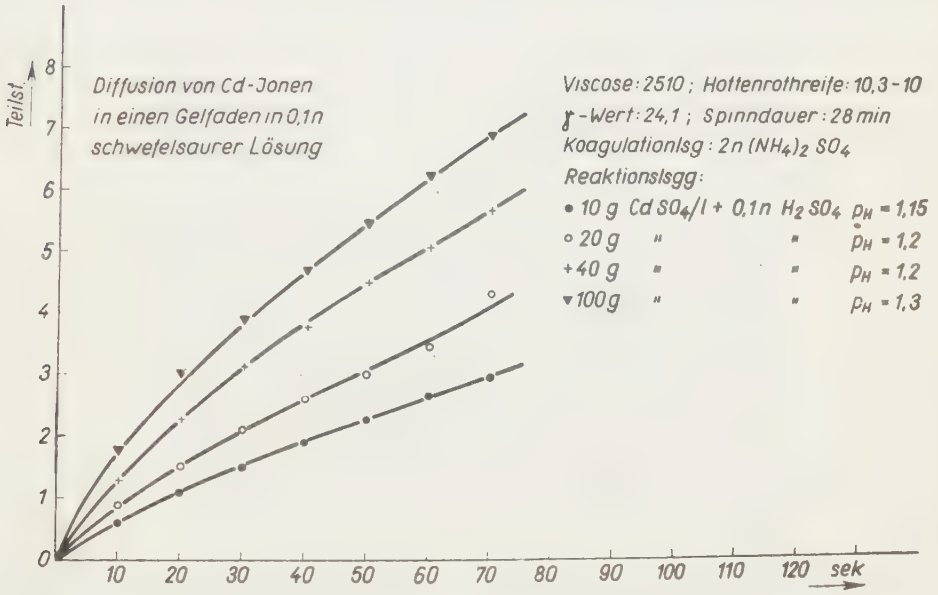


Abb. 7. Diffusion von Cd-Ionen in einen Gelfaden in 0,1n schwefelsaurer Lösung

vorhandenen Na-Cellulosexanthogenats ein, wie es Abb. 8 zeigt, auf der die äußere Cd-Cellulosexanthogenat-Randzone und die Bildung gasförmiger Zersetzungsprodukte im Innern des Fadens deutlich zu sehen sind. Wir halten diese Beobachtung für den Beweis, daß tatsächlich — wie schon HORIO [4] vermutete — die aus der Reaktionslösung in den Faden eindringenden zweiwertigen Kationen, infolge der starken alkalischen Reaktion, trotz der Anwesenheit von Schwefelsäure selbst in der Randzone immer auf unzersetztes Cellulosexanthogenat treffen und mit diesem reagieren können; denn anderenfalls ist die Bildung von Cd-Cellulosexanthogenat gar nicht möglich. Es bestätigt sich also die Vermutung von MOREHEAD und SISSON, daß die zweiwertigen Kationen mit dem Na-Cellulosexanthogenat wesentlich schneller reagieren als die langsamer nachdringenden und durch die Alkalität des Gels neutralisierten H-Ionen, die wahrscheinlich noch durch den sich sofort bildenden Mantel aus

Cd-Cellulosexanthogenat gebremst werden. Man kann nun tatsächlich nachweisen, daß noch innerhalb der ersten 40 Sekunden Einwirkungsdauer der überwiegende Teil des Modellfadens aus wasserlöslichem $Na-NH_4$-Cellulosexanthogenat besteht, wobei gleichzeitig eine Randzone aus wasserunlöslichem Cd-Cellulosexanthogenat gebildet wird, während eine zersetzende Wirkung der H-Ionen in dieser Zeit noch nicht beobachtet werden kann.

Legt man Gelfäden aus einer mit TiO_2-versetzten Viskose in eine Reaktionslösung von 100 g $CdSO_4$/l und 0,1n H_2SO_4 (pH = 1,2), so reagieren die Cd-Ionen sofort mit dem Na-Cellulosexanthogenat, wie aus der Bildung und Verschiebung einer scharf begrenzten Randzone ersichtlich ist. Unterbricht

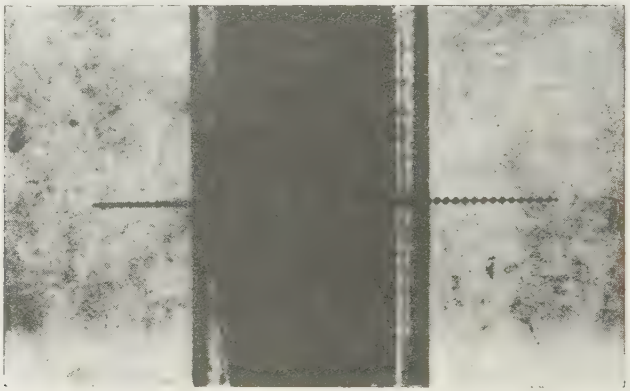


Abb. 8. Cellulosexanthogenat-Modellfaden, etwa 70 sec. mit einer 100 g $CdSO_4$/l enthaltenden 0,1n Schwefelsäure behandelt

man die Reaktion nach 40 Sekunden durch eine Behandlung der Fäden mit einer $NaHCO_3$-Lösung und legt diese Fäden anschließend in Wasser, so erfolgt eine Aufquellung und eine fortschreitende Lösung des im Innern noch vorhandenen $Na-NH_4$-Cellulosexanthogenats, welches den Kern des Gelfadens bildet. Man sieht das deutlich in den Abb. 9 und 10. Eine gasanalytische γ-Wertsbestimmung ergibt nun, nach vollständiger Auflösung des Na-Cellulosexanthogenatkerns in Wasser, für die aus Cd-Cellulosexanthogenat bestehende Randzone einen Wert von 25,3—25,5, d. h. es liegt tatsächlich noch unzersetztes Xanthogenat vor, obwohl 40 Sek. lang eine Säureeinwirkung bestand.

Einen weiteren Beweis, daß diese Randzonenbildung die Ursprungsform des in Viskosefäden beobachteten Mantels ist, sehen wir in ihrem färberischen Verhalten. Die farbigen Aufnahmen zeigen, daß sich die mit $CdSO_4$-Reaktionslösungen behandelten und anschließend in Cellulosehydrat verwandelten Gelfäden als 10 μ starke Querschnitte bei der Testfärbung nach MOREHEAD und SISSON genau so verhalten wie technisch mittels $ZnSO_4$-haltiger Spinnbäder gesponnene Viskosefasern mit Mantel- und Kernstruktur.

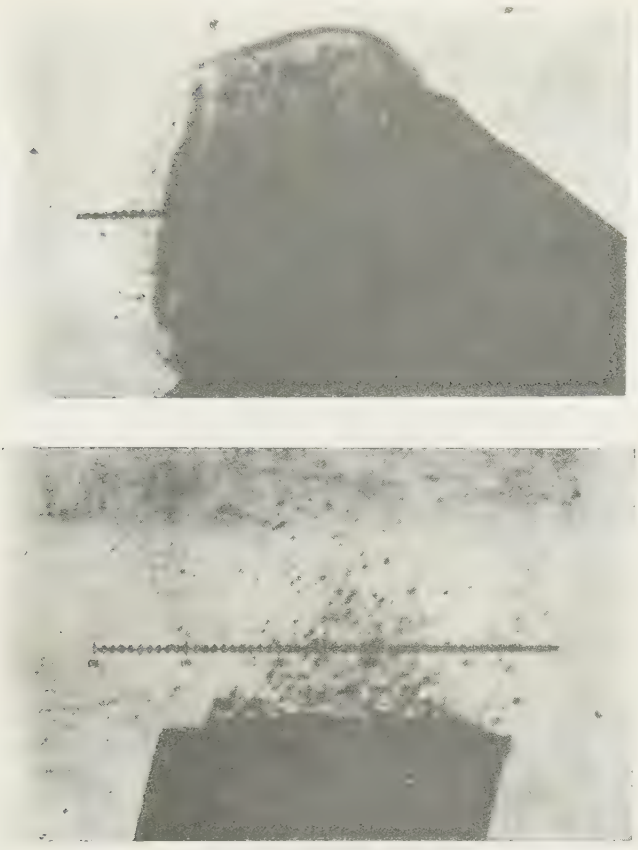


Abb. 9 und 10. Aufquellung und Lösung des im Fadeninnern noch vorhandenen, wasserlöslichen Na—NH_4-Cellulosexanthogenats eines Modellfadens, der 40 sec. mit einer 100 g $CdSO_4$/l enthaltenden 0,1n H_2SO_4-Lösung behandelt wurde

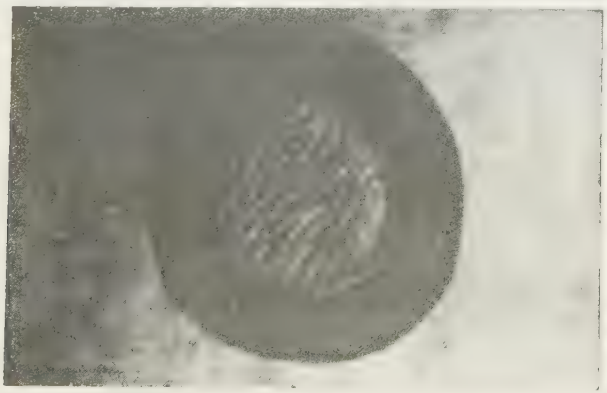


Abb. 11. Gefärbter Querschnitt (10 μ) eines ungestreckten Modellfadens aus Cellulosehydrat nach Behandlung mit einer $CdSO_4$-Lösung im Xanthatzustand

Abb. 11 zeigt den gefärbten Querschnitt eines ungestreckten, Abb. 12 den eines gestreckten Modellfadens. Wir konnten damit übrigens die Feststellung von HERMANS widerlegen, daß diese Randzonenbildung mit der Mantel- und Kernstruktur der Viskosefasern nichts zu tun habe, da sie nicht die

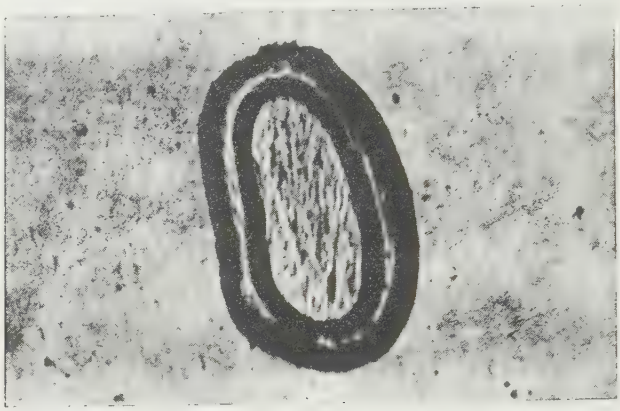


Abb. 12 wie Abb. 11, gestreckter Modellfaden

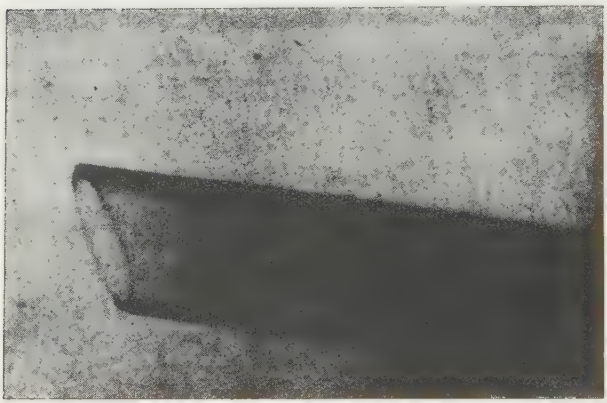


Abb. 13. Geschrumpfter Kern im Modellfaden aus Cellulosehydrat nach Reaktion mit einer $CdSO_4$-Lösung in Xanthatzustand und anschließender Zersetzung und Heißwasserbehandlung

charakteristische Testfärbung zeige. Ferner können wir auch nachweisen, daß es sich bei den Randzonen um andersartig strukturierte Gebilde handeln muß als im Kern, wie aus Abb. 13 hervorgeht. Nach dem Übergang vom Xanthat- in den Hydratzustand tritt nämlich durch eine Heißwasserbehandlung eine unterschiedliche Schrumpfung von Randzone und Kern überraschend deutlich in Erscheinung. Leider kann ich hier, infolge der zur Verfügung stehenden

kurzen Zeit, nicht noch weiteres Material unserer Untersuchungen vorführen.* Auf alle Fälle sind wir aber der Ansicht, daß unsere Modellversuche die von MOREHEAD und SISSON lediglich als Vermutungen ausgesprochenen Vorgänge bei der Mantel- und Kernbildung in Viskosefasern durch Diffusionsvorgänge im technischen Spinnbad beweisen, soweit gleichzeitig Salze zweiwertiger Kationen anwesend sind. Damit halten wir uns auch für berechtigt, festzustellen, daß die bei der Diffusion von zweiwertigen Kationen in Modellfäden beobachtete, scharf begrenzte Randzone die Ursprungsform eines Mantels darstellt und daß damit die Fortsetzung derartiger Modelluntersuchungen, die wir z. Zt. durchführen, wahrscheinlich auch die Möglichkeit in sich birgt, die Grundlagen zur Beantwortung der wichtigen Frage zu schaffen, welche Rolle die Konzentration zweiwertiger Kationen im Spinnbad bei der Herstellung hochfester Viskoseseiden spielt.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde von Verfassern die Bildung schwerlöslicher Cellulosexanthogenate zweiwertiger Kationen an Modellfäden, die unter Auftreten einer ausgeprägten Grenzlinie beim Eindiffundieren mikroskopisch sichtbar werden, untersucht. Es wurde gefunden, daß die Bildungsgeschwindigkeit von schwerlöslichem Cellulosexanthogenat zweiwertiger Kationen in einem Cellulosexanthogenatgel u. a. eine Funktion folgender Faktoren ist:

1. Konzentration der Lösung zweiwertiger Kationen;
2. Art des Salzes, das der Lösung zweiwertiger Kationen außerdem zugesetzt ist;
3. Säurekonzentration bei sonst unveränderter Zusammensetzung der reagierenden Lösung zweiwertiger Kationen (pH-Wert).

Es werden Beweise dafür erbracht, daß die Randzonenbildung aus Cellulosexanthogenaten zweiwertiger Kationen die Ursprungsform des in Viskosefäden beobachteten Mantels ist; vor allem das färberische Verhalten der Modellfäden mit Mantel- und Kernstruktur spricht sehr stark für diese Tatsache.

LITERATUR

1. P. H. HERMANS: Physics and Chemistry of Cellulose Fibres. (Elsevier Publ. Co., Inc. New York, Amsterdam, London, Brussels) 1949, S. 367.
2. H. KLARE, A. GRÖBE: Faserforschg. u. Textiltechn. **8**, 316 (1957).
3. F. F. MOREHEAD, W. A. SISSON: Text. Res. Journ. **15**, 443 (1945).
4. M. HORIO: Text. Res. Journ. **20**, 373 (1950).

* Eine ausführliche Veröffentlichung unserer Befunde erschien in der Zeitschrift »Faserforschung und Textiltechnik« Juli 1958.

DIFFUSION PROCESSES AT THE FORMATION OF FIBRES OF REGENERATED CELLULOSE

H. KLARE and A. GRÖBE

(Institute for Fibre Investigation of the German Academy f Sciences, Teltow-Seehof)

Summary

The formation of poorly soluble cellulose xanthogenates of bivalent cations was investigated on model fibres by the authors. This formation could be followed with a microscope, observing the development of a definite border line at the diffusion. It was found that in a gel of cellulose xanthogenate, the rate of formation of poorly soluble cellulose xanthogenates of bivalent cations depends, among others, on the following factors:

1. the concentration of the solution of bivalent cations,
2. the nature of salt added to complement the solution of bivalent cations,
3. the concentration of acid (pH value) in the reagent containing bivalent cations, under otherwise quite identical composition.

Experimental evidence is published, confirming that the formation of border zones of cellulose xanthogenates of bivalent cations represents the original form of the coat observed in the case of viscose fibres. This is also indicated by the fact that model fibres of coat and kernel structure, respectively, behave correspondently when treated with dyes.

ДИФФУЗИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ОБРАЗОВАНИИ РЕГЕНЕРИРОВАННЫХ ВОЛОКОН ЦЕЛЛЮЛОЗЫ

Х. КЛЯРЕ и А. ГРЕБЕ

(Исследовательский институт волокна Берлинской Германской Академии Наук, г. Телтов-Зегоф)

Резюме

Авторы изучали образование труднорастворимых ксантогенатов целлюлозы двухвалентных катионов на модельных волокнах. Это образование хорошо видно под микроскопом вследствие формирования в момент диффузии ярко выраженного контура. Установили, что скорость образования труднорастворимых ксантогенатов целлюлозы двухвалентных катионов в целлюлозоксантогенатном геле между прочим зависит от следующих факторов:

1. концентрации раствора двухвалентных катионов,
2. качества соли, прибавляемой к раствору двухвалентных катионов,
3. концентрации кислоты (величины pH) в реагирующем растворе двухвалентных катионов при прочем неизменном составе.

Затем приводят доказательства в пользу того, что образование пограничной зоны, т. е. контура из ксантогенатов целлюлозы двухвалентных катионов представляет собой оригинальную форму цилиндра, наблюдаемого у волокон вискозы. По крайней мере на это указывает факт, что при обработке красящими веществами модельных волокон, обладающих цилиндрической и ядерной структурой, последние ведут себя аналогично.

Prof. Dr. Hermann KLARE
Dr. Anneliese GRÖBE
Teltow-Seehof, Kantstraße 55, DDR.

PHYSIKALISCH-CHEMISCHES STUDIUM VON DEN IN TSCHECHOSLOWAKISCHEM ERDÖL ANFALLENDEN KOHLENWASSERSTOFFEN

V. Pallo und J. Prokeš

(Forschungsinstitut für Kabel- und Isolierstoffe, Bratislava)

Eingegangen am 21. Mai 1958*

Die Struktur der Kohlenwasserstoffe, sowie die Zusammensetzung der Mineralölfraktionen waren bereits Gegenstand zahlreicher wissenschaftlicher Untersuchungen, aus welchen sich umfangreiche Erkenntnisse über deren chemische und physikalische Eigenschaften ergaben. Auch einige typische Grundbestandteile der Mineralöle wurden erforscht und ihre Eigenschaften bestimmt. Demgegenüber wurde dem Zusammenhang zwischen der chemischen Struktur und den elektrischen Eigenschaften der Ölfraktionen bisher nur geringe Beachtung geschenkt und es wurden auch nur wenige Arbeiten auf diesem Gebiete veröffentlicht. Diese Tatsache ist um so mehr verwunderlich, da gerade die Kenntnis der Zusammenhänge zwischen der chemischen Struktur und den elektrischen Eigenschaften für die Entwicklung hochwertiger Isolieröle von ausschlaggebender Bedeutung ist. Der Grund hiefür liegt darin, daß an die Isolieröle im Vergleich zu allen anderen Mineralölprodukten die höchsten Qualitätsanforderungen gestellt werden, so daß die geforderten elektrischen Eigenschaftswerte nur bei ganz besonders sorgfältiger und technisch einwandfreier Erzeugung erreicht werden können. Denn schon geringe Beimengungen von anorganischen Säuren, Metallseifen, Wasser und dergl., welche oft mit den üblichen analytischen Methoden überhaupt nicht nachweisbar sind, können die elektrischen Eigenschaften der Isolieröle in ungünstigster Weise beeinflussen, oder diese sogar vollkommen unbrauchbar machen. Das gleiche gilt auch hinsichtlich einiger polarer Substanzen. Demnach sind die elektrischen Eigenschaften nicht nur das empfindlichste, sondern auch das wichtigste Kriterium für die Qualität der Isolieröle.

Da es zu den Aufgaben unseres Institutes gehört, die Qualität der laufend erzeugten Kabelöle zu verbessern, und auch neue hochwertige Öle für Hoch- und Höchstspannungskabel, sowie andere elektrische Einrichtungen zu entwickeln, haben wir es in Anbetracht der oben erwähnten Umstände für notwendig erachtet, den Einfluß der chemischen Struktur verschiedener Ölfrak-

* Angemeldeter Vortrag für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958.

tionen auf die elektrischen Eigenschaften gründlich zu untersuchen. Dabei kamen verständlicherweise in erster Linie Produkte aus unserem einheimischen (Egbeller) Erdöl in Frage und von diesen wählten wir zwei Destillate, und zwar ein Maschinenöl- und ein Autoöldestillat, welche als Ausgangsmaterialien für die Erzeugung von Kabelisolieröl verwendet werden. Ihre Eigenschaften sind in der Tabelle I angeführt. Unsere Untersuchungen sollten ergeben, in welchem Maße und in welcher Weise die Eigenschaften dieses Endproduktes von den einzelnen Bestandteilen der Ausgangsmaterialien beeinflußt werden. Als weiteres Ergebnis unserer Arbeiten von mehr allgemeiner Bedeutung sollten genauere Erkenntnisse über die schwereren Kohlenwasserstoffe unseres einheimischen Rohöles gewonnen werden, welche bisher noch kaum erforscht worden waren.

Tabelle I

Eigenschaften	Maschinenöl-destillat	Autoöldestillat
Dichte bei 20°C	0,9510	0,9640
Viskosität bei 20°C, °E	98,0	1500
bei 50°C, °E	9,4	57,2
bei 100°C, °E	1,71	3,25
Erstarrungspunkt, °C	−19	−1
Flammpunkt, °C	187	221
Neutralisationszahl, mg KOH/g	1,58	1,69
Verseifungszahl, mg KOH/g	2,13	2,24
Aschegehalt, %	0,02	0,04
Probe auf korrodierenden Schwefel	negativ	negativ
tg δ in % bei 100°C im Anlieferungszustand	42,1	30,6
nach der Alterung ČSN-8	111	60,2
ε im Anlieferungszustand	2,27	2,33
ε nach der Alterung ČSN-8	—	2,37
Ri in Ohm · cm · 10^{12} bei 100°C im Anlieferungszustand	0,044	0,056
nach der Alterung ČSN-8	0,016	0,032

Der von uns eingeschlagene Weg zur Erreichung der erwähnten Ziele bestand grundsätzlich darin, die beiden Destillate durch eine geeignete Methode in enge Fraktionen aufzuteilen, deren physikalisch-chemische und elektrische Eigenschaften (Verlustwinkel, Dielektrizitätskonstante und Isolationswiderstand) zu bestimmen und dann die Zusammenhänge zwischen den gefundenen Werten zu ermitteln.

Hinsichtlich der Fraktionierung ist zu bemerken, daß wir nur eine solche Methode wählen konnten, bei welcher keinerlei Beeinflussung der elektrischen Eigenschaften der Endfraktionen eintreten kann. Deshalb mußten wir einige allgemein bewährte Methoden, wie z. B. die Hochvakuumdestillation aus-

schließen, da es sich zeigte, daß auch bei einer sehr sorgfältig ausgeführten Fraktionierung mittels einer automatischen Laboratoriumskolonne mit 25 theoretischen Stufen eine merkliche Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften eintrat. Schließlich kamen wir zu dem Ergebnis, daß unseren Anforderungen am besten die chromatographische Methode entspricht [1, 2]. Wir wählten die sogenannte Elutionschromatographie mit Petroläther, Benzol und Äthylalkohol. In diesem Berichte führen wir nur die Resultate der Untersuchungen der mit Petroläther gewonnenen (eluierten) Fraktionen an. Bei den aromatischen Fraktionen erwies es sich jedoch als zweckmäßig, noch eine weitere Trennung vorzunehmen, und zwar mittels Thermodiffusion. Diese Arbeiten sind jetzt noch im Gange, so daß wir erst bei einer späteren Gelegenheit über deren Ergebnisse berichten werden können.

An allen mit Petroläther gewonnenen Fraktionen haben wir nachfolgende Messungen und Untersuchungen durchgeführt: Bestimmung der Dichte, des Brechungsindexes, des Molekulargewichtes, der Viskosität, des Viskositätsindexes, des elektrischen Verlustwinkels, der Dielektrizitätskonstante und des Isolationswiderstandes, des weiteren die Gruppen-Strukturanalyse und die

Tabelle II

Maschinenöldestillat				Autoöldestillat			
Bezeichnung des Musters	n_D^{20}	d_4^{20}	M	Bezeichnung des Musters	n_D^{20}	d_4^{20}	M
Ursprüngliches Öl	1,5220	0,9510	350	Ursprüngliches Öl	1,5307	0,9648	403
Fraktion 1.....	1,4810	0,8829	355	Fraktion a.....	1,4899	0,9031	413
2.....	1,4850	0,8908	384	b	1,4930	0,9107	448
3.....	1,4886	0,9013	374	c	1,4969	0,9185	455
4.....	1,4919	0,9091	339	d	1,5070	0,9314	428
5.....	1,4926	0,9096	352	e	1,5122	0,9402	426
6.....	1,5001	0,9189	350	f	1,5178	0,9474	422
7.....	1,5110	0,9327	365	g.....	1,5229	0,9537	461
8.....	1,5118	0,9335	322	h	1,5296	0,9605	404
9.....	1,5158	0,9390	355	ch.....	1,5335	0,9648	417
10.....	1,5240	0,9554	348	i.....	1,5363	0,9698	380
11.....	1,5337	0,9683	320	j	1,5403	0,9751	402
12.....	1,5393	0,9767	307	k	1,5470	0,9844	377
13.....	1,5424	0,9799	320	l.....	1,5579	0,9976	390
14.....	1,5529	0,9864	290	m	1,5743	1,0191	395
15.....	1,5650	1,0068	320	n	1,5981	1,0409	355
16.....	1,5761	1,0186	281				
17.....	1,5918	1,0305	286				

Elementaranalyse. Außerdem wurde bei einigen Fraktionen auch ein Infrarot-Spektrum aufgenommen.

Die Dichte und den Brechungsindex haben wir nach der allgemein üblichen Weise bestimmt. Zur Bestimmung des Molekulargewichtes benützten wir das ebullioskopische Verfahren [3]. Die Ergebnisse der Bestimmungen von n_D^{20}, d_4^{20} und M sind in der Tabelle II wiedergegeben. Die Gruppen-Strukturanalyse führten wir nach der *n-d*-M Methode [3] durch, ausgenommen die Fälle, wo diese Methode nicht anwendbar war und wir sie durch das Verfahren von HAZELWOOD [4] ersetzen mußten (Tabellen III und IV).

Tabelle III

Bezeichnung des Musters	$\%C_A$	$\%C_N$	$\%C_P$	R_A	R_N	R_T	Verwendete Methode
Ursprüngliches Öl	18,1	49,7	32,2	0,79	2,98	3,77	*n—d*—M
Fraktion 1.....	0	48,8	51,2	0	2,64	2,64	„
2.....	0	49,7	50,3	0	2,94	2,94	„
3.....	0	56,7	43,3	0	3,30	3,30	„
4.....	0	61,9	38,1	0	3,26	3,26	„
5.....	0,5	60,0	39,5	0,03	3,31	3,34	„
6.....	7,2	54,2	38,6	0,30	3,07	3,37	„
7.....	13,8	47,9	38,3	0,62	2,93	3,55	„
8.....	15,4	49,9	34,7	0,62	2,67	3,29	„
9.....	16,5	48,6	34,9	0,72	2,82	3,54	„
10.....	18,5	51,3	30,2	0,80	3,07	3,87	„
11.....	24,3	49,7	26,0	0,97	2,80	3,77	„
12.....	27,3	49,8	22,9	1,04	2,73	3,77	„
13.....	28,8	46,8	24,4	1,15	2,72	3,87	„
14.....	38,5	36,1	25,4	1,40	1,99	3,39	„
15.....	41,6	35,5	22,9	1,68	2,26	3,94	„
16.....	50,1	30,9	19,0	1,77	1,72	3,49	„
17.....	53,5	29,3	17,2	2,32	1,55	3,87	HAZELWOOD

Bei der Elementaranalyse haben wir uns nur auf die Bestimmung von C und H beschränkt. Die Resultate zeigten nämlich, daß die Summe von C und H bei der Großzahl der Fraktionen sich dem Werte von 100% stark näherte. Nur bei den letzten zwei Fraktionen des Autoöldestillats war die Summe kleiner, diese Differenz haben wir dann als O betrachtet und als solches auch in der Endformel angeführt.

Die Ergebnisse der Elementaranalyse (Tabellen V und VI) zeigen eine Zunahme der aromatischen Ringe (von den niedrigen zu den höheren Fraktio-

Tabelle IV

Bezeichnung des Musters	$\%C_A$	$\%C_N$	$\%C_P$	R_A	R_N	R_T	Verwendete Methode
Ursprüngliches Öl.....	20,9	47,5	31,7	1,02	3,36	4,38	$n-d-M$
Fraktion a....	0	53,4	44,6	0	3,51	3,51	„
b ...	0	54,8	45,2	0	4,00	4,00	„
c ...	1,5	53,5	45,0	0,15	3,86	4,01	„
d ...	8,6	51,5	39,9	0,44	3,68	4,12	„
e ...	10,4	52,4	37,2	0,54	3,76	4,30	„
f ...	13,4	50,4	36,2	0,70	3,64	4,34	„
g ...	15,4	47,1	37,5	0,88	3,79	4,67	„
h ...	20,8	44,1	35,1	1,05	3,16	4,21	„
ch...	23,0	41,1	35,9	1,20	3,09	4,29	„
i....	24,8	43,2	32,0	1,17	2,87	4,04	„
j ...	26,2	41,0	32,8	1,32	3,03	4,35	„
k ...	29,3	41,1	29,6	1,42	2,86	4,28	„
l....	35,8	34,7	29,5	1,76	2,67	4,63	„
m ...	44,2	28,7	27,1	2,19	2,48	4,67	„
n ...	48,8	31,6	19,6	2,69	2,06	4,75	HAZELWOOD

nen) auf Kosten der paraffinischen Ketten, wobei gleichzeitig auch der Ungesättigtheitsgrad der Ringe anwächst.

Bei dem Vergleich der Ergebnisse zeigte es sich, daß zwischen der Strukturzusammensetzung des Maschinenöl- und des Autoöldestillates keine grundsätzlichen Unterschiede bestehen. Auch die Anteile verschiedener Typen von Kohlenstoff sind in beiden Fällen ungefähr die gleichen. Der Unterschied besteht vor allem in der Ringzahl, welche bei den Fraktionen des Autoöldestillates im Durchschnitt um eins höher ist als bei den Fraktionen aus Maschinenöldestillat. Dagegen zeichnen sich die Fraktionen beider Destillate in gleicher Weise dadurch aus, daß der prozentuelle Anteil des aromatischen Kohlenstoffes, sowie die durchschnittliche Zahl der aromatischen Ringe ziemlich gleichmäßig (mit der Fraktionszahl) ansteigen. Eine Ausnahme bilden nur die Anfangsfraktionen, welche überhaupt keinen aromatischen Kohlenstoff enthalten. Demgegenüber sinkt der Anteil des paraffinischen Kohlenstoffs allmählich ab. Beim naphthenischen Kohlenstoff ist sowohl ein Absinken seines prozentuellen Anteiles, als auch der durchschnittlichen Zahl der Naphthenringe zu bemerken, das zwar anfänglich nur gering ist, aber bei höheren Fraktionen steil abfällt.

Bei dem Vergleich der Endformeln mit den Ergebnissen der Gruppen-Strukturanalyse ergibt sich eine verhältnismäßig sehr gute Übereinstimmung.

Tabelle V

Bezeichnung des Musters	%C	%H	%C + H	M	Endformel
Ursprüngliches Öl.....	87,67	11,96	99,63	350	$C_{26}H_{43}O_{0.10}$
Fraktion 1.....	86,51	13,49	100,00	355	$C_{25}H_{47}$
2.....	86,37	13,33	99,70	384	$C_{28}H_{51}$
3.....	86,70	13,23	99,93	374	$C_{27}H_{49}$
4.....	86,77	13,14	99,91	339	$C_{24}H_{44}$
5.....	86,93	13,04	99,97	352	$C_{26}H_{46}$
6.....	87,08	12,62	99,70	350	$C_{25}H_{44}$
7.....	87,47	12,42	99,89	365	$C_{27}H_{45}$
8.....	87,61	12,31	99,92	322	$C_{24}H_{39}$
9.....	87,77	12,26	100,03	355	$C_{26}H_{43}$
10.....	88,31	11,83	100,14	348	$C_{26}H_{41}$
11.....	88,50	11,61	100,11	320	$C_{24}H_{37}$
12.....	88,99	11,21	100,20	307	$C_{23}H_{34}$
13.....	88,87	11,13	100,00	320	$C_{24}H_{35}$
14.....	89,44	10,64	100,08	290	$C_{22}H_{31}$
15.....	89,66	10,46	100,12	320	$C_{24}H_{34}$
16.....	90,00	10,19	100,19	281	$C_{21}H_{28}$
17.....	90,60	9,40	100,00	286	$C_{22}H_{27}$

Tabelle VI

Bezeichnung des Musters	%C	%H	%C + H	M	Endformel
Ursprüngliches Öl.....	87,70	11,70	99,40	403	$C_{29}H_{47}O_{0.16}$
Fraktion a.....	86,63	13,38	100,01	413	$C_{30}H_{55}$
b	87,00	13,29	100,29	448	$C_{32}H_{59}$
c	86,90	13,14	100,04	455	$C_{33}H_{59}$
d	87,29	12,71	100,00	428	$C_{31}H_{54}$
e	87,46	12,59	100,05	426	$C_{31}H_{53}$
f	87,65	12,35	100,00	422	$C_{31}H_{52}$
g.....	87,71	12,18	99,89	461	$C_{34}H_{55}$
h	87,86	12,06	99,92	404	$C_{30}H_{49}$
ch.....	88,09	11,85	99,94	417	$C_{31}H_{49}$
i.....	88,27	11,71	99,98	380	$C_{28}H_{44}$
j	88,37	11,55	99,92	402	$C_{30}H_{46}$
k	88,56	11,48	100,04	377	$C_{28}H_{42}$
l.....	88,72	11,18	99,90	390	$C_{29}H_{42}$
m	88,98	10,54	99,52	395	$C_{29}H_{39}O_{0.08}$
n	89,21	9,87	99,08	355	$C_{26}H_{31}O_{0.19}$

Die Messungen des Viskositätsindexes ergaben (Tabelle VII), daß die untersuchten Destillate im allgemeinen niedrige Indexwerte aufweisen und bei den einzelnen Fraktionen — mit Ausnahme der ersten — liegen diese sogar auf negativem Gebiet. Zwischen den entsprechenden Fraktionen beider Destillate wurden keine grundsätzlichen Unterschiede aufgewiesen.

Tabelle VII

Maschinenöldestillat				Autoöldestillat			
Bezeichnung des Musters	Viskosität bei 37,8 °C cSt	Viskosität bei 98,7 °C cSt	Viskositätsindex	Bezeichnung des Musters	Viskosität bei 37,8 °C cSt	Viskosität bei 98,7 °C cSt	Viskositätsindex
Ursprüngliches Öl.....	159,50	9,06	— 38	Ursprüngliches Öl ..	1292,6	24,25	—114
Fraktion 1....	—	—	—	Fraktion a	155,9	11,44	51
2....	49,06	5,64	34	b	208,2	12,82	35
3....	58,85	6,20	32	c	243,5	13,60	25
4....	82,92	7,41	30	d	313,0	14,61	1
5....	79,84	7,23	28	e	496,6	17,40	— 30
6....	85,82	7,18	8	f	535,7	17,47	— 46
7....	109,42	7,97	— 3	g	568,7	17,45	— 60
8....	121,30	8,27	— 11	h	939,3	20,82	—105
9....	146,08	8,96	— 20	ch	1183,7	22,43	—131
10....	255,91	10,43	—101	i	1311,8	23,07	—146
11....	309,20	11,50	—104	j	1476,7	22,76	—198
12....	—	—	—	k	1995,0	25,35	—223
13....	452,91	12,41	—102	l	4782,4	33,62	—382
14....	387,24	11,08	—103	m	21577,0	48,46	—768
15....	956,90	13,95	—409	n	27914,0	54,12	—1049
16....	1143,60	16,45	—374				
17....	1700,80	14,21	—936				

Zusammenfassend kann man feststellen, daß der Übergang von den reinen paraffinisch-naphthenischen zu den naphthenisch-aromatischen Fraktionen ganz allmählich vor sich geht. Der Charakter der letzten, mit Petroläther eluierten Fraktionen ähnelt bereits demjenigen der mit Benzol eluierten Fraktionen. Daraus geht hervor, daß in den untersuchten Destillaten Moleküle mit gemischten naphthenisch-aromatischen Ringen und Seitenketten vorhanden sind, deren polarer Charakter davon abhängig ist, welche der Kohlenstofftypen vorherrscht. Unser Rohöl enthält also gemischte naphthenisch-aromatische Kohlenwasserstoffe, welche sich in anderen Rohölen nur selten vorfinden. Diese Tatsache ist für die Herstellung von Kabelölen von großer

Tabelle VIII

Bezeichnung der Fraktion	Elektrische Eigenschaften bei 100° C tg δ, % im Anlieferungszustand
Fraktion 1.....	0,05
2.....	0,10
3.....	0,14
4.....	0,09
5.....	0,09
6.....	0,17
7.....	0,21
8.....	0,22
9.....	0,23
10.....	0,35
11.....	0,35
12.....	0,35
13.....	0,37
14.....	0,52
15.....	0,87
16.....	2,28
17.....	6,73

Tabelle IX

Bezeichnung der Fraktion	Elektrische Eigenschaften bei 100° C im Anlieferungszustand		
	tg δ, %	ε	Ri Ohm·cm·10^{12}
Fraktion a.....	0,05	2,13	286
b	0,06	2,13	175
c	0,04	2,13	444
d	0,10	2,16	117
e	0,14	2,20	36,6
f	0,17	2,22	36,6
g.....	0,20	2,23	16,2
h	0,23	2,27	9,3
ch.....	0,27	2,30	7,6
i.....	0,37	2,32	7,4
j	0,57	2,33	4,2
k	0,80	2,34	2,46
l.....	1,07	2,40	1,91
m	2,25	—	—

Bedeutung, denn sie bedingt einen niedrigen Viskositätsindex (d. h. einen steilen Verlauf der Viskositäts-Temperaturkurve), sowie eine gute Löslichkeit für Kolophonium [5].

Sehr interessant sind die elektrischen Eigenschaften der chromatographischen Fraktionen (Tabellen VIII und IX). Bei beiden Destillaten haben einige Fraktionen von der ersten an sehr niedrige und beinahe gleiche Verlustwinkelwerte. Die weiteren Fraktionen weisen jedoch ständig steigende Werte

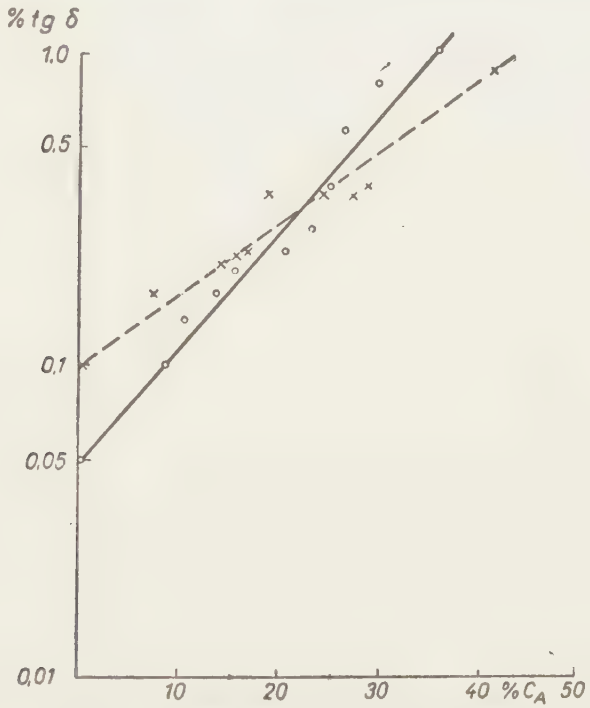


Abb. 1. Autoöldestillat Maschinenöldestillat

des Verlustwinkels auf, welcher dann bei den letzten Fraktionen, mit einer den Aromatenkonzentraten ähnlichen Zusammensetzung, sein Maximum erreicht. Das gleiche gilt auch hinsichtlich des Isolationswiderstandes und der Dielektrizitätskonstante. Beim Vergleich mit den chemischen Eigenschaften konnten wir dann feststellen, daß auch der Gehalt der einzelnen Fraktionen an aromatischem Kohlenstoff einen ähnlichen Verlauf aufweist. Bei einer genaueren Prüfung ergab sich, daß zwischen dem Logarithmus des Verlustwinkels und dem prozentuellen Gehalt an aromatischem Kohlenstoff der entsprechenden Fraktion ein praktisch linearer Zusammenhang besteht (Abb. 1), der durch folgende Gleichung ausgedrückt werden kann:

$$\operatorname{tg} \delta = A \cdot e^{B \cdot \%\, C_A}$$

worin A und B Konstanten bedeuten, welche von der Zusammensetzung des Öles abhängig sind. Bei der zahlenmäßigen Auswertung dieser Gleichung erhält man Werte, welche mit den Meßergebnissen sehr gut übereinstimmen. Ähnliche Gleichungen kann man auch für die Dielektrizitätskonstante (Abb. 2) aufstellen.

Wenn wir weiters in Betracht ziehen, daß die untersuchten chromatographischen Fraktionen praktisch säurefrei waren und, wie die Elementaranalyse

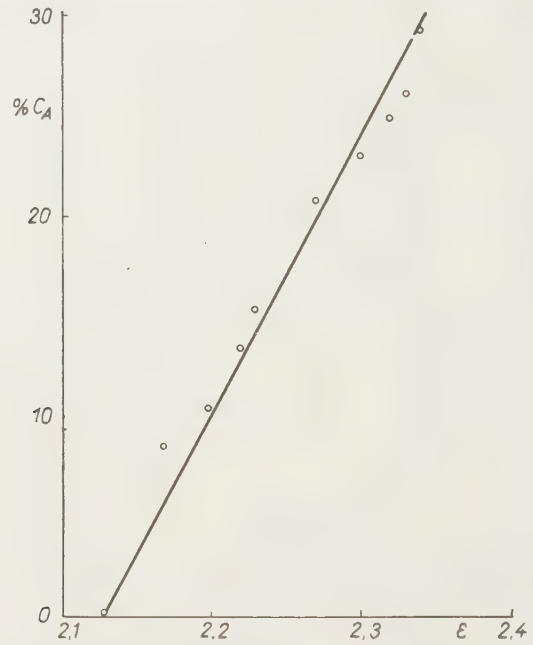


Abb. 2. Autoöldestillat

zeigte, auch keine anderen fremden Beimischungen enthielten, kommen wir zu der Schlußfolgerung, daß sich die einzelnen Fraktionen vor allem durch die Anzahl der (aromatischen) Doppelbindungen voneinander unterscheiden. Demzufolge ist das Anwachsen des Verlustwinkels der Zunahme der Zahl dieser Bindungen zuzuschreiben.

Mit Hinblick auf die Gruppen-Strukturanalyse ist die Genauigkeit der erwähnten Methoden aber nicht ausreichend, um die Möglichkeit von Einflüssen auszuschließen, bei welchen die Änderungen des Gehaltes an aromatischem Kohlenstoff nur ein äußeres Zeichen darstellen.

Weitere bemerkenswerte Ergebnisse erzielten wir bei der Untersuchung der Alterungskinetik bei der künstlichen Alterung zweier verschiedener Öltypen. Zu diesem Zwecke wählten wir einerseits eine paraffinisch-naphthe-

nische (Misch-) Fraktion, anderseits dieselbe Fraktion mit einem Zusatz von 9% Aromatenkonzentrat. Die künstliche Alterung erfolgte bei 6 verschiedenen Temperaturen und ihre Dauer war in 9 verschiedene Zeitintervalle abgestuft.

Bei der paraffinisch-naphthenischen Fraktion konnten wir feststellen, daß erst nach Ablauf einer gewissen Zeitperiode ein stärkeres Ansteigen des Verlustwinkels eintrat (Abb. 3). Die Länge dieser Zeitperiode, welche als »Induktionsperiode« bezeichnet wird, hängt von der Höhe der Alterungstemperatur ab. Eine kritische Grenze stellt die Temperatur von ungefähr 100° C

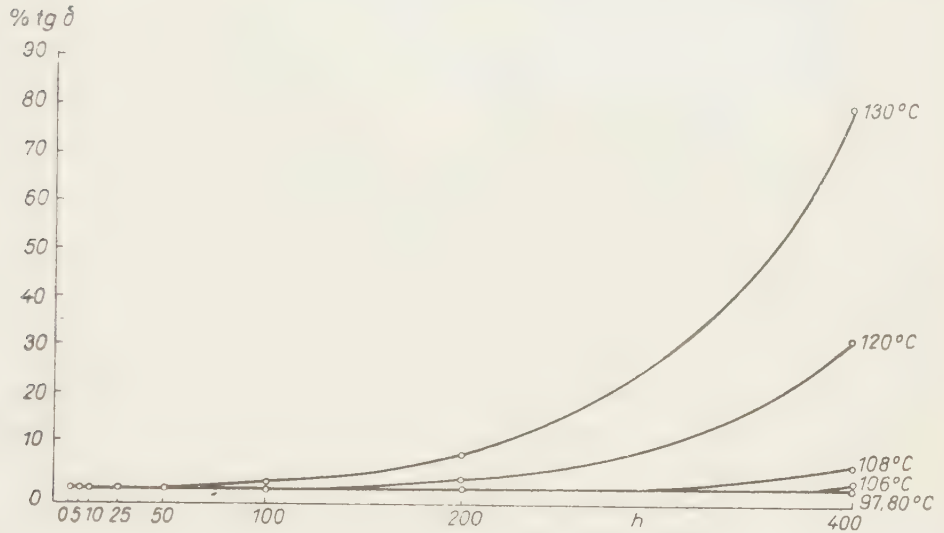


Abb. 3

dar, denn darüber hinaus findet eine raschere Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften statt. Nun stand noch die Frage offen, ob während der Induktionsperiode der Verlustwinkel deshalb nicht ansteigt, weil noch kein Oxydationsprozeß stattfindet, oder weil die dabei entstehenden Verbindungen keinen ungünstigen Einfluß auf die elektrischen Eigenschaften haben. Mit Hilfe einer weiteren Versuchsreihe konnten wir experimentell nachweisen, daß die letztere Annahme den Tatsachen entspricht, d. h. daß während der Induktionsperiode elektrisch indifferente Oxydationsprodukte entstehen.

Bei den Mustern mit dem Zusatz von 9% Aromatenkonzentrat war der Alterungsverlauf jedoch ein ganz anderer (Abb. 4). Es war keine Induktionsperiode festzustellen, denn das Anwachsen des Verlustwinkels zeigte sich sofort nach Beginn der Alterung. Allerdings kam es auch in diesem Falle bei Temperaturen über 100° C zu einer rascheren Verschlechterung der elektrischen Eigenschaften.

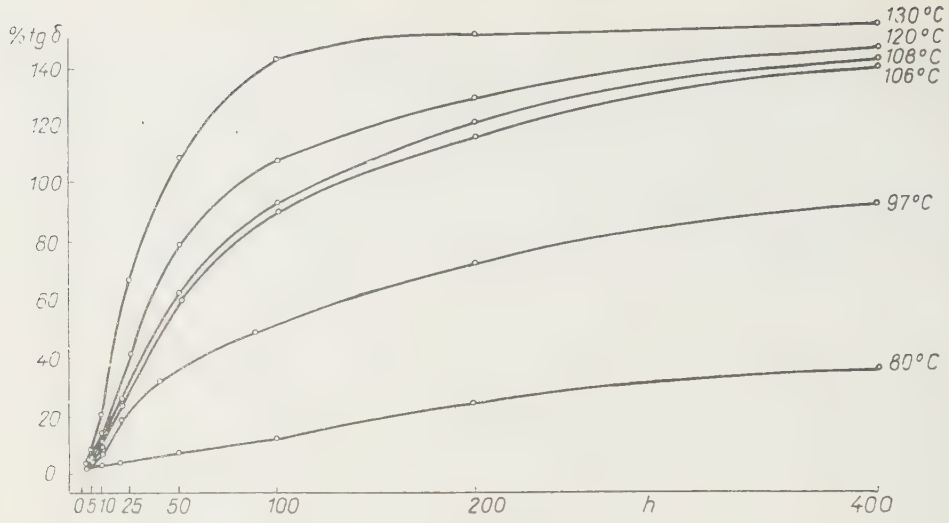


Abb. 4

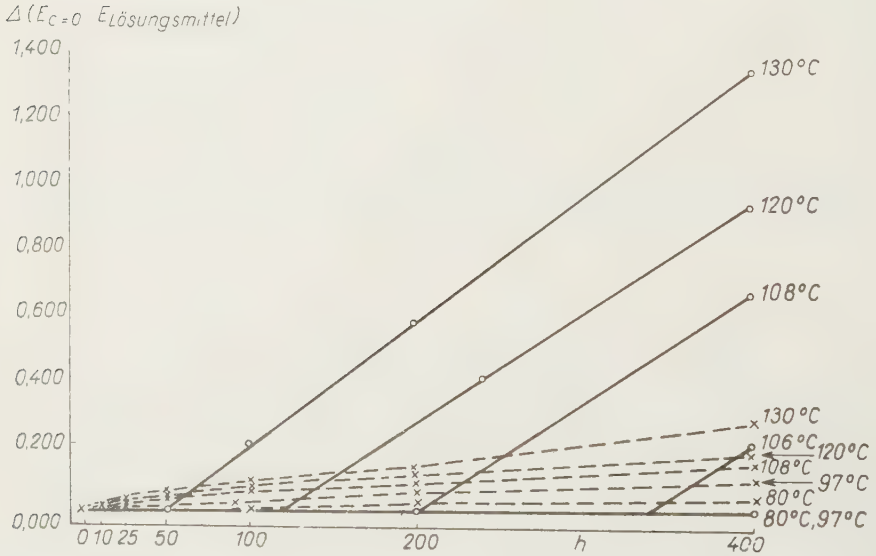


Abb. 5. C=O bei einem paraffinisch-naphthenischen Muster
C=O bei einem paraffinisch-naphthenischen Muster mit 9% Aromaten

Einen ähnlichen Verlauf können wir auch bei dem Ansteigen der C=O Gruppen bei der Infrarot-Spektrenmessung dieser Muster beobachten (Abb. 5). Bei dem paraffinisch-naphthenischen Muster mit dem Zusatz von 9% Aromatenkonzentrat wird das Anwachsen der C=O Gruppen schon vom Anfang des Alterungsverlaufs beobachtet und hat einen praktisch linearen Verlauf.

Im Vergleich mit dem paraffinisch-naphthenischen Gemisch selbst, welches ein Anwachsen der C=O Gruppen erst nach einem bestimmten, von der Alterungstemperatur abhängigen Zeitintervall aufweist, verläuft das Anwachsen der C=O Gruppen jedoch viel langsamer.

Das unterschiedliche Verhalten der beiden Öltypen, welches wir bei der künstlichen Alterung feststellten, können wir auf folgende Weise erklären. Bei den paraffinisch-naphthenischen Fraktionen bildet sich zwar während der Induktionsperiode eine beträchtliche Menge oxydierter Gruppen, aber diese sind zum Großteil niedermolekular. Viele dieser Verbindungen verursachen jedoch auch bei höherer Konzentration — wie bereits bekannt ist — nur ein unmerkliches Anwachsen des Verlustwinkels [6]. Demgegenüber bewirkte im Falle des Vorhandenseins von Aromatenkonzentraten bereits eine viel kleinere Menge oxydierter Gruppen eine bedeutende Zunahme des Verlustwinkels. Aus dieser Tatsache können wir zweierlei Schlußfolgerungen ziehen. Einerseits bedeutet die Bildung einer geringeren Menge oxydierter Gruppen im Vergleich mit der reinen paraffinisch-naphthenischen Fraktion, daß die zugesetzten Aromatenkonzentrate aromatische Kohlenwasserstoffe (Fraktionen) mit oxydationsverhindernder (antioxydierender) Wirkung, sogenannte »natürliche Inhibitoren« enthalten mußten. Andererseits muß das raschere Anwachsen des Verlustwinkels dadurch verursacht worden sein, daß ein Teil der zugesetzten Aromaten zur Bildung von hochmolekularen Oxydationsprodukten führte, welche bekanntlich schon in kleinen Mengen einen sehr ungünstigen Einfluß auf den Verlustwinkel haben.

Abschließend möchten wir noch einmal darauf hinweisen, daß unser Referat sich nur auf die mit Petroläther eluierten Fraktionen von tschechoslowakischem Rohöl bezogen hat. Wir können jedoch unsere Arbeit nicht als abgeschlossen betrachten, bevor wir nicht auch die Aromatenkonzentrate einer gründlichen Untersuchung unterzogen haben werden. Denn, wie unsere bisherigen Ergebnisse bereits gezeigt haben, handelt es sich hier gerade um diejenigen Bestandteile der Isolieröle, welche einen ausschlaggebenden Einfluß auf deren Oxydationsneigung bei höheren Temperaturen haben und auch für das Verhalten im elektrischem Feld bestimmend sind [7]. Dabei gibt es, wie ich vorher erwähnt hatte, zwei grundsätzlich verschiedene Typen von aromatischen Kohlenwasserstoffen, und zwar solche mit günstiger, d. h. inhibierender und solche mit schädlicher Wirkung und es ist deshalb von besonderer Wichtigkeit, diese beiden Typen genau kennenzulernen, um ihre Anwesenheit in den Isolierölfertigprodukten nach Bedarf bestimmen zu können.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurde die Beziehung zwischen der chemischen Zusammensetzung und den elektrischen Eigenschaftswerten bei tschechoslowakischem Erdöl aus Gbely verfolgt. Der Bericht gibt eine Zusammenfassung der in den ersten Versuchsetappen erzielten Ergebnisse, wobei nur die bei der mittels Petroläther eluierten chromatographischen Trennung gewonnenen Fraktionen ausführlich behandelt wurden. Die einzelnen Fraktionen wurden mittels der Dichte, des Brechungsindexes, des Molekulargewichts, des Viskositätsindexes, der Strukturtypenanalyse, der Elementaranalyse, des Infrarotspektrums und der elektrischen Eigenschaftswerte gekennzeichnet. Es wurden die Beziehungen zwischen dem prozentuellen Gehalt an aromatischem Kohlenstoff und den elektrischen Eigenschaftswerten ermittelt und die Alterungskinetik bei 6 verschiedenen Temperaturen und in 9 Zeitintervallen an zwei Grundtypen (reinen paraffinisch-naphthenischen Kohlenwasserstoffen und den gleichen, beim Chromatographieren mittels Petroläther-Eluierung gewonnenen, Kohlenwasserstoffen mit Zusatz von 9% aromatischen Kohlenwasserstoffen) verfolgt. Es ergaben sich charakteristische Differenzen zwischen den beiden angeführten Typen, und zwar sowohl in Bezug auf die Änderung der elektrischen Eigenschaftswerte als auch auf den Anstieg der oxydierten Gruppen in den Kohlenwasserstoffen.

LITERATUR

1. E. Badum, K. E. Büscher: F-G-Rundschau, Heft 33, S. 283—294 (1951).
2. B. W. Bradford, D. Harvey, D. E. Chalkley: J. Inst. Petroleum **41,** 80 (1955).
3. K. van Nes, H. A. van Westen: Aspects of the constitution of mineral oils (Elsevier Publishing Company, INC, New York) 1951.
4. Hazelwood: Anal. Chem. **26,** 1073 (1954).
5. G. Palandri, U. Pelagatti: Gli oli isolanti per cavi elettrici, 1954, 3—10. X. R. C. LV^a Riunione dell'A. E. I. Bellagio, ref. 145.
6. V. Adamec: Vplyv polárnych zložiek a prímesí na dielektrické straty minerálnych izolačných olejov pri priemyselnej frekvencii. Dissertation zur Erlangung des Doktorgrades. 1955.
7. V. Pallo, J. Prokeš: Elektrotechn. Obzor **45,** 90 (1956).

PHYSICO-CHEMICAL STUDY OF HYDROCARBONS OBTAINED FROM CZECHOSLOVAKIAN MINERAL OILS

V. PALLO and J. PROKEŠ

(Cables and Insulating Materials Research Institute, Bratislava, ČSR)

Summary

The correlation between the chemical composition and electric properties of the Czechoslovakian Gbely earth oil were subjected by the authors to an examination in detail. Results obtained in the first phase of experiments are reported here, when only the fractions yielded by the chromatographic separation by elution with petroleum ether were particularly investigated. The fractions are characterized with the use of the specific gravity, refractive index, molecular weight, viscosity index, results of structure type analysis, elementary analysis, infrared spectra and electric properties. The correlation of the values of electric properties and of the content of the percentage of aromatic carbon, further the kinetics of aging observed at 6 different temperatures in 9 different periods on two basic types of oils (namely, on hydrocarbons of pure paraffin-naphthenic type and on the same hydrocarbons enriched by 9% of aromatic hydrocarbons obtained at the chromatographic processing, by eluting with petroleum ether) were established. Characteristic differences were observed not only in the values expressing electric properties but also in the increase of the number of the oxidized groups of hydrocarbons of both types.

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ УГЛЕВОДОРОДОВ, ПОЛУЧЕННЫХ ИЗ ЧЕХОСЛОВАЦКОЙ НЕФТИ

В. ПАЛЛО и Й. ПРОКЕШ

(Научно-исследовательский институт кабелей и изоляционных материалов, г. Братислава, ЧСР)

Резюме

Авторы изучали зависимость между химическим составом и электрическими свойствами чехословацкой нефти гбельского местонахождения. В работе приведены результаты, полученные в первой опытной фазе, в которой детально изучали только фракции, полученные в результате хроматографического разделения и извлечения с помощью петролейного эфира. Отдельные фракции характеризуют на основании данных густоты, показателя преломления, молекулярного веса, показателя вязкости, изучения типа строения, элементарного анализа, инфракрасного спектра и электрических свойств. Определена зависимость между показателями электрических свойств и процентным содержанием ароматического углерода. В течение 9 различных продолжительностях, при 6 различных температурах определена кинетика старения масел, обнаруживающаяся у двух основных типов масел (чистые парафиновые-нафтеновые углеводороды и такие-же углеводороды, полученные в результате хроматографирования и извлечения петролейным эфиром, но обогащенные 9%-ми ароматических углеводородов). Между указанными двумя типами обнаруживались характерные отличия, а именно не только в показателях, выражающих электрические свойства, но и в увеличении числа окисленных групп углеводородов.

Ing. Viliam Pallo
Ing. Jozef Prokeš
Továrenská 12, Bratislava, ČSR.

ÜBER DAS ZUSAMMENBACKEN VON KALKAMMONSALPETER

S. Pawlikowski

(Schlesische Technische Hochschule, Gliwice, Polen)

Eingegangen am 21. Mai 1958*

Die durch das Zusammenbacken der ammoniumnitrathaltigen Düngemittel, insbesondere der Mischungen von Ammoniumnitrat mit Calciumcarbonat (Kalkammonsalpeter, »nitrochalk«) hervorgerufenen technologischen Schwierigkeiten gaben Veranlassung, uns mit diesem Problem näher zu beschäftigen.

Die Klumpen entstehen nicht nur in der Lagerhalde, sondern auch bei der Lagerung und während des Transportes der Ware in imprägnierten Säcken. Versuche zum Verhindern des Zusammenbackens der erwähnten, entweder aus reinem Ammoniumnitrat oder aus mit verschiedenen Zugaben verdünntem Ammoniumnitrat bestehenden Kunstdünger wurden in vielen Abhandlungen beschrieben, wobei verschiedene Hypothesen aufgestellt wurden. Man versuchte, u. zw. mit mannigfachem Erfolg, unter anderen die Zugabe von gewissen anorganischen Verbindungen, wie Magnesiumnitrat, Calciumnitrat, Magnesiumchlorid [1, 2, 3], ferner Phosphorverbindungen [4], bzw. wasserbindenden Substanzen wie Gips, Kaolin, Infusorienerde in Mengen von 3—5% [5]. Eine sogar 5%ige Zugabe solcher Produkte wie Calciumtriphosphat, Hochofenschlacke usw. [6] führte zu keinem befriedigenden Ergebnis.

Andere Verfasser versuchten die Tendenz zur Klumpenbildung durch Zugabe von Farbstoffen [7] in einer Menge von 0,0001—1,0% [8] bzw. durch Überziehen der Kristalle bzw. ihrer Agglomerate mit Wachs oder Staub (Puder) herabzusetzen. Ebenfalls versuchte man — mit ziemlich gutem Erfolg — die Körnchen mit Lösungen von Fettaminen zu bedecken, um den Zutritt von Wasser zu verhindern [9].

In der Technologie der Kalkammonsalpetererzeugung werden hauptsächlich zwei Methoden verwendet. Die ältere, heute seltener angewandte Methode beruht auf der mechanischen Gestaltung der Körnchen durch Walzen, Pressen oder Schnecken [10]. Beim neueren, mehr verbreiteten Verfahren verläuft der Prozeß der Kornbildung in Granulierkammern (Türmen), wo die

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 14. Mai 1958.

Schmelze des mit Kalksteinpulver vermischten Ammoniumnitrats durch Düsen bzw. rotierenden Teller verspritzt wird [11].*

In der Praxis wurde beobachtet, daß der auf mechanischem Wege erhaltene, granulierte Kalkammonsalpeter — im Vergleich zu dem in Türmen oder Kammern granulierten Produkt — der Klumpenbildung weniger unterliegt. Dieser Vorteil kann einem Unterschied in der Struktur und der sphärischen Form der Körnchen zugeschrieben werden, die durch einen verschiedenartig ablaufenden Abkühlungsprozeß hervorgerufen wurden.

Wird nämlich — nach der Schneckengranulierungsmethode — eine langsame Abkühlung unter kontinuierlichem Rühren durchgeführt, entstehen Körnchen, die in ihrem ganzen Querschnitt eine fast einheitliche chemische Zusammensetzung besitzen, d. h. sowohl die äußere wie auch die innere Körnchenschicht eine ähnliche Menge von Kalksteinmehl und Ammoniumnitrat enthält.

Demgegenüber erstarren im Granulierturm die von ungefähr 20 Meter Höhe abfallenden Tröpfe der Kalkammonsalpeterschmelze in einer verhältnismäßig kurzen Zeit (etwa 2,5 Sekunden) zu Körnchen, während welcher Zeit die Oberflächenschicht ihre Wärme am intensivsten an die durch den Turm strömende Luft abgibt. In der entstandenen oberflächlichen Kruste bilden sich demzufolge reine Salzkristalle, während im Innern der Körnchen noch eine, durch die Kristallisationswärme des Ammoniumnitrats hervorgerufene, ziemlich hohe Temperatur vorherrscht.

Die sich im Inneren der Körnchen befindende Ammoniumnitratlösung wird auf Einwirkung der einerseits durch die Abkühlung der erstarrenden Kruste, andererseits durch die Vergrößerung des Volumens der infolge der Änderung der allotropen Kristallform gebildeten Kristalle [12] hervorgerufenen Kräfte durch die feinen Ritzen der oberflächlichen Kruste herausgestoßen [6]. Daher besitzt das Innere der Körnchen mehr Kalksteinmehl, wogegen die äußere Schicht einen höheren Gehalt an Ammoniumnitrat aufweist [13].

Man muß also das Zusammenballen der Körnchen in erster Linie von diesem Standpunkt aus betrachten.

Es ist ebenfalls verständlich, daß ein aus Körnchen verschiedener Größe bestehendes Produkt, wie es der Fall bei dem mit der Turmmethode granulierten Produkt ist, leichter Klumpen bildet, da die kleineren Bestandteile, welche die zwischen den größeren Teilchen entstandenen Lücken füllen, die Rolle eines Bindemittels übernehmen [14].

* Die Menge des zugegebenen Kalksteinmehls schwankt zwischen 28 und 55%, und hängt vom vorgesehenen Stickstoffgehalt des fertigen Produktes ab. Der vor dem Weltkrieg in Polen erzeugte Kalkammonsalpeter enthielt 15,5% N. Nach dem Weltkrieg wurde 20,5% N als Standardwert festgestellt; seit dem Jahre 1955 wird zum Teil auch ein 25%iger Kalkammonsalpeter hergestellt.

Beschreibung der Versuche

Zu den unten beschriebenen Versuchen bediente man sich folgender Rohstoffe und Ausgangsmaterialien

1. **Ammoniumnitrat**

NH_4NO_3	99,1%
H_2O	0,9%
Rest unter	0,01%

2. **Kalksteinmehl**

a) chemische Zusammensetzung

$CaCO_3$	93,3%
SiO_2	4,1%
$Fe_2O_3 + Al_2O_3$	1,3%
$MgCO_3$	1,1%
H_2O	0,1%
Verschiedenes	0,1%

b) Siebanalyse

Körner oberhalb 0,75 mm	0,0%
0,75 —0,60 mm	0,5%
0,60 —0,50 mm	2,3%
0,50 —0,40 mm	3,4%
0,40 —0,30 mm	5,6%
0,30 —0,25 mm	5,7%
0,25 —0,20 mm	12,5%
0,20 —0,15 mm	9,3%
0,15 —0,12 mm	0,5%
0,12 —0,10 mm	17,6%
0,10 —0,090 mm	0,3%
0,090—0,075 mm	0,5%
0,075—0,060 mm	27,6%
unter 0,60 mm	14,2%

3. **Kalkammonsalpeter**

	I. mit der Schneckenmethode granuliert	II. mit der Turmmethode granuliert
a) Chemische Zusammensetzung:		
Gesamtstickstoff	20,2%	19,8%
$Ca(NO_3)_2$	1,7%	1,8%
H_2O	1,5%	2,3%
b) Volumgewicht:	1,103 Kg/Liter	1,134 Kg/Liter

c) Granulometrische Zusammensetzung:

Korngröße:	(Schneckenmethode)	(Turmmethode)
7—6 mm	1,0%	—
6—5 mm	6,0%	—
5—4 mm	35,5%	—
4—3 mm	28,5%	3,5%
3—2 mm	24,8%	25,2%
2—1 mm	3,3%	49,8%
1—0,5 mm	0,7%	20,5%
unter 0,5 mm	0,2%	1,0%

Während des Vorbereitens und Mischens der Schmelze des Ammoniumnitrats mit Kalksteinmehl entweichen gewisse Mengen von Ammoniak [12, 15, 16, 17], die grundsätzlich als Folge der endothermischen Reaktion der in erhöhten Temperaturen ziemlich rasch eintretenden Umsetzung entstehen [18]:

$$2\,NH_4NO_3 + CaCO_3 = Ca(NO_3)_2 + 2\,NH_3 + CO_2 + H_2O - 66{,}48\ \text{Kcal}$$

Der Verlauf dieser Reaktion bei 130° C und 5% Anfangsgehalt an Wasser ist auf Abb. 1 als Funktion der Zeit dargestellt. Diese Reaktion verläuft auch bei niedriger Temperatur u. zw. mit einer Intensivität, die vom Feuchtigkeitsgrad des Ammoniumnitrats abhängt (s. Tabelle I), wie es auch bei der Reaktionstemperatur von 130° der Fall ist. Diesbezüglich kann der folgende Versuch gleichfalls als ein Beweis angenommen werden.

Tabelle I

Mit Turmmethode granuliertes Kalkammonsalpeter

Sättigung der Atmosphäre mit Wasserdampf	$Ca(NO_3)_2$-Gehalt			
	anfänglich	nach 4	nach 6	nach 12
		Tagen		
%	%			
100	1,7	2,6	2,9	3,8
90	1,7	2,9	3,1	4,4
80	1,7	2,2	2,7	3,6
70	1,7	2,0	2,5	3,4
60	1,7	1,8	2,2	2,7

Abb. 2 zeigt drei Zylinder aus granuliertem Kalkammonsalpeter (nach der Turmmethode erzeugt), von denen zwei 4 Tage lang in einer mit Wasserdampf 100% gesättigten Atmosphäre aufbewahrt wurden. In der sich auf Uhrgläsern sammelnden Flüssigkeit wurde etwa 0,5 g Calciumnitrat auf jedes Gramm gelöstes Ammoniumnitrat gefunden. Wurden die feuchten Zylinder nach dem Versuchsablauf bei Zimmertemperatur (20° C) getrocknet, bedeckte sich ihre Oberfläche mit einem weißen Niederschlag, der von dem aus dem Inneren der Formstücke heraussickernden Ammoniumnitrat stammte.

Unseren Versuchen gemäß nahm das Kalksteinmehl im in einer Menge von ungefähr 1,1% vorhandene Magnesiumcarbonat in der geschilderten Reaktion keinen Anteil, jedenfalls nicht bis zu einer Temperatur von 140° C. Die sich in der Literatur befindenden entgegengesetzten Meinungen über die Rolle des im Kalksteinmehl vorhandenen Magnesiumcarbonats bzw. seines Anteils in dieser Reaktion [12, 17, 19, 20] dürften wahrscheinlich durch die Verschiedenheit der Struktur und der mineralogischen Zusammensetzung der

zu den Versuchen angewandten Kalksteine hervorgerufen werden, die von gewissen Verfassern nicht in Rücksicht genommen wurde.

Infolge der Umsetzung mit Calciumcarbonat gibt es im fertigen Produkt kein reines Ammoniumnitrat mehr, sondern nur ein System von mehreren

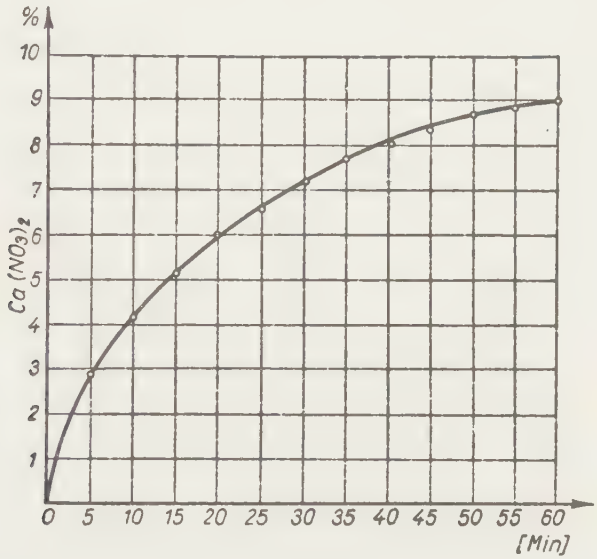


Abb. 1

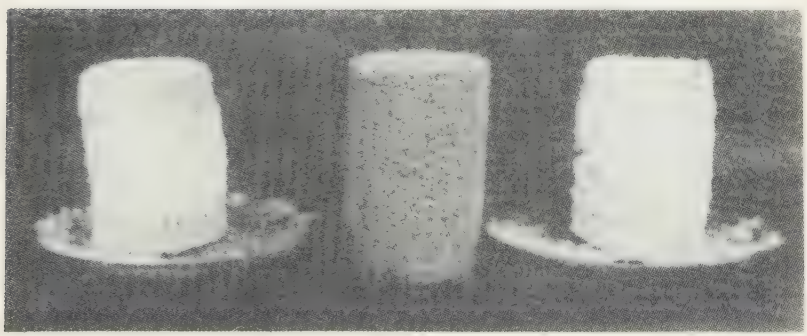


Abb. 2

Salzen (Ammoniumnitrat, Calciumnitrat und bei niedrigeren Temperaturen auch Ammoniumcarbonat), deren Menge von der Zeit und der Temperatur des Homogenisierungsprozesses, sowie von der Größe und Beschaffenheit der Oberfläche der Kalksteinkörnchen abhängt. Durch das Erscheinen von Calciumnitrat bzw. Ammoniumcarbonat im Produkt erhöht sich seine Wasseraufnahmefähigkeit bedeutend, die sich — wie bereits von uns festgestellt wurde —

höher gestaltet, als die Hygroskopizität des Kalksalpeters (15,5% N) und des reinen Ammoniumnitrats, das von den erwähnten Salzen am wenigsten hygroskopisch erschien. Das infolge der Hygroskopizität des Kalkammonsalpeters aufgenommene Wasser hat — wie es bewiesen wurde — einen großen Einfluß auf die Geschwindigkeit und Ausmaß der Klumpenbildung. Letztere steht im Zusammenhang mit der Eigenschaft des Ammoniumnitrats, dessen Löslichkeit sich in weiten Grenzen mit der Temperatur ändert.

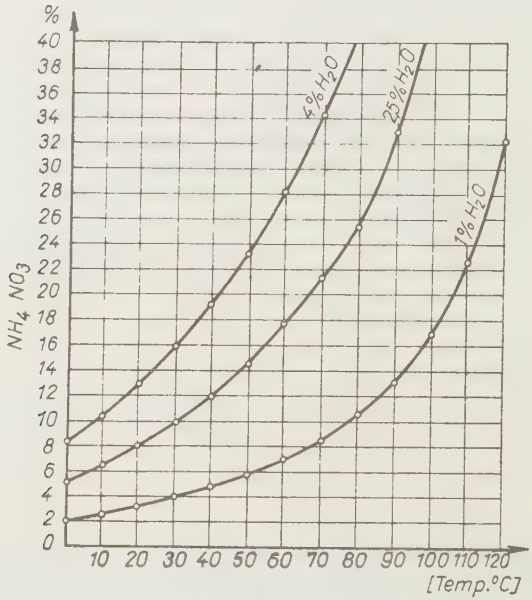


Abb. 3

Die auf Grund der Angaben der Literatur [12] berechneten Ammoniumnitratmengen, welche bei in einem 1, 2, 5 bzw. 4% Wasser enthaltenden Kalkammonsalpeter bei verschiedenen Temperaturen in Lösung gehen können (falls Ammoniumnitrat die einzige anwesende lösliche Substanz ist), sind durch die Kurven der Abb. 3 dargestellt.

Berücksichtigend, daß die Kurven bei größeren Wassergehalten steiler verlaufen, kann man annehmen, daß ein Produkt um so rascher der Klumpenbildung unterliegt, je höher sein Wassergehalt ist, was ja aus der Fabrikspraxis bereits bekannt ist [21].

Wie durch die hier nicht angeführten vergleichenden Versuche hinsichtlich der Hygroskopizität vom Ammoniumnitrat, Kalksalpeter (15,5% N) und Kalkammonsalpeter (20,5% N) festgestellt wurde, ist es wünschenswert, bei der Lagerung den Sättigungsgrad der Luft an Wasserdampf bei einem etwas niedrigeren Wert als 60% aufrecht zu erhalten. Auf Grund der erwähnten

Versuche scheint die Behauptung RAISTRICKS [6] über die Notwendigkeit von bis höchstens 30% Feuchtigkeit gesättigter Luft im Lagerraum etwas übertrieben zu sein.

In den vorliegenden Versuchen über das Zusammenbacken bediente man sich einer einfachen, speziell zu diesem Zwecke bestimmten Vergleichsmethode, die die quantitative Bezeichnung des Klumpenbildungsverlaufes ermöglichte.

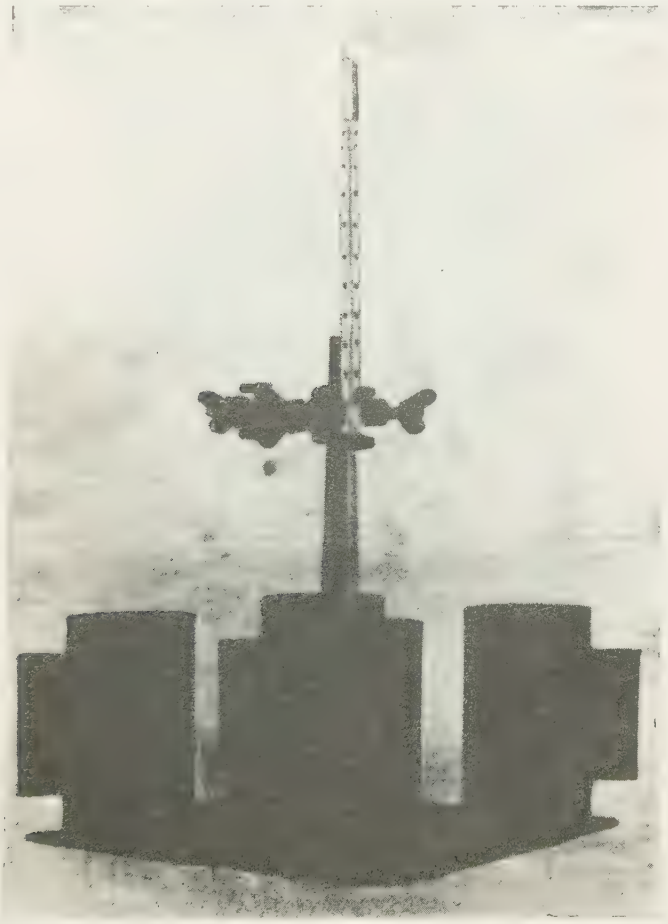


Abb. 4

Man formte nämlich aus Kalkammonsalpeter Zylinder mit einem Durchmesser von 55 Millimeter und einer Höhe von 100 mm in, aus gebogenen Blech hergestellten, Hülsen, wie dies Abb. 4 darstellt. Zwecks leichterer Entnahme der Formstücke, wurden die Blechhülsen derart konstruiert, daß sie durch Nachlassen der die Seitenwände zusammenhaltenden Schrauben erweitert werden konnten.

Die aus 4 solchen Hülsen bestehende Einrichtung wurde auf eine Metallplatte gestellt und, nach Auslegung der Böden und inneren Wände der Blechhülsen mit Zellophanfolie, mit granuliertem Kalkammonsalpeter gefüllt. Die gefüllten Formen deckte man ebenfalls mit

einer Zellophanscheibe ab, und die derart vorbereiteten Formstücke wurden verschiedenen Untersuchungen unterworfen.

Die ersten Versuche galten der Feststellung, in welchem Grade der Druck allein auf die Klumpenbildung wirkt, nachher prüfte man das Einwirken der Temperatur und ihrer Änderungen, ferner den Einfluß, den ein äußerer Druck auf das Zusammenbacken ausübt und schließlich das Resultat der Druckwirkung bei gleichzeitigem Temperaturwechsel.

Nach Durchführung jedes einzelnen Versuches, dem man gleichzeitig alle vier Proben unterwarf, wurden die Kalkammonsalpeterzylinder aus den Formen genommen und in einer Presse zerbröckelt (Abb. 5).

Zwecks gleichmäßiger Verteilung der Druckkraft auf die Stirnflächen der Kalkammonsalpeterzylinder bei der Zerbröckelung, legte man zwei Gummischeiben auf dieselben.

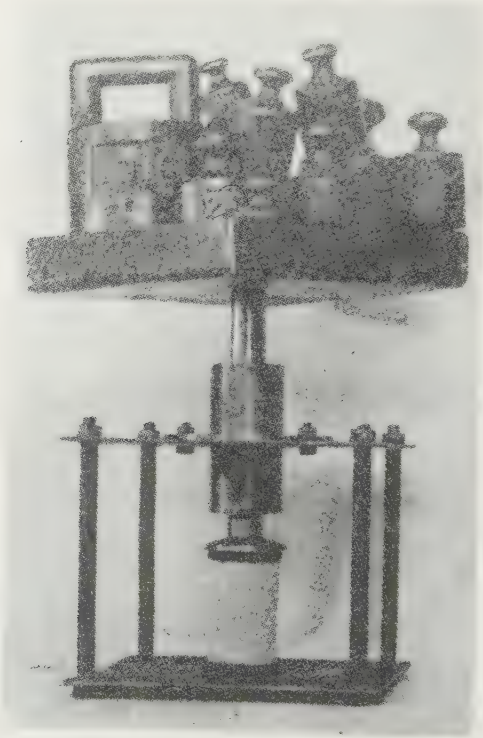


Abb. 5

Bei den Versuchen über die Druckwirkung bei konstanter Temperatur auf das Zusammenbacken trachtete man jene Druckverhältnisse nachzuahmen, welche beim Aufeinanderstapeln der mit dem Produkt gefüllten Säcke in 10 und 20 Schichten auftreten, d. i. unter einem Druck von 0,2 und 0,4 Kg/cm². Es stellte sich heraus, daß bei unveränderter Temperatur trotz großen Druckes kein Zusammenbacken des Produktes eintrat.

Bei den Versuchen über den Einfluß der Temperatur fand man, daß die Erhöhung der Temperatur der nicht belasteten Probestücke auf 30 und einige

Grade und ihre nachherige Abkühlung auf Zimmertemperatur eine um so intensivere Klumpenbildung hervorrief, je höher der Grad der Erwärmung war (Tabelle II).

Tabelle II

Granuliertes Kalkammonsalpeter
(Turmmethode)
2,3% Wassergehalt

Temperatur der Anwärmung °C	Festigkeit G/cm²			
	Probe			Mittelwert
	1	2	3	
30	Die Proben zerfielen bei Herausnehmen aus der Form			
32				
34	3	2	0	2
36	14	18	17	16
38	46	50	44	47
40	88	82	85	85

Weiterhin ließ sich feststellen, daß bei gleichzeitiger Anwendung von Druck und Temperaturwechsel das Zusammenwirken dieser beiden Faktoren ein sehr starkes Zusammenbacken verursacht, das in erster Linie von der Höhe der Erwärmungstemperatur sowie auch von dem auf den Kalkammonsalpeter angewandten Druck abhängig ist. Auf Tabelle III werden die Resultate der Versuche des mit der Turmmethode, und auf Tabelle IV des mit der Schneckenmethode granulierten Kalkammonsalpeters dargestellt. (Die Angaben zeigen den Durchschnittswert von 3 Bestimmungen.)

Tabelle III

Kalkammonsalpeter mit der Turmmethode granuliert
Wassergehalt 2,3%

Belastung beim Erwärmen	0,1 Kg/cm²	0,2 Kg/cm²
Temperatur, °C	Festigkeit (Mittelwert) g/cm²	
30	44	186
32	317	1170
34	628	2000
36	1123	2893
38	1590	3158
40	2050	3365

Tabelle IV

Kalkammonsalpeter mit der Schneckenmethode granuliert
Wassergehalt 1,5%

Belastung beim Erwärmen	0,1 Kg/cm²	0,2 Kg/cm²
Temperatur, °C	Festigkeit (Mittelwert) g/cm²	
30	2	6
32	60	83
34	620	1427
36	940	1567
38	1208	1753
40	1263	1825

Der Einfluß der Temperaturänderung ist durch Abb. 7 dargestellt. Es wurde das mit der Turmmethode granulierte Produkt hermetisch verschloßen

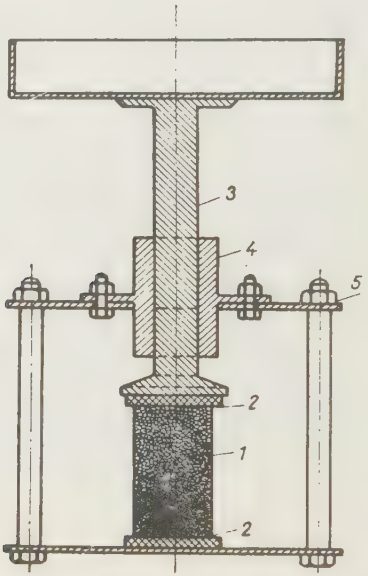


Abb. 6

und 5 Monate gelagert, indessen eine Temperaturschwankung zwischen 17° und 28° C auftrat.

Einen ähnlichen Einfluß der Temperaturschwankungen und der dadurch hervorgerufenen »Quasiplastizität« des Kalkammonsalpeters kann man auf der Abb. 8 klar beobachten. Der Kreisquerschnitt der horizontal gelagerten Formstücke aus Kalkammonsalpeter änderte sich im Laufe der Zeit. Diese

Änderung wird dadurch erklärt, daß der Kalkammonsalpeter sich nach Aufnahme des Wasserdampfes aus der Atmosphäre mit einer dünnen Schicht von gesättigter Salzlösung bedeckt. Diese Lösung, die beispielsweise bei einer niedrigeren Temperatur entstanden ist, wird bei Erhöhung der Temperatur,

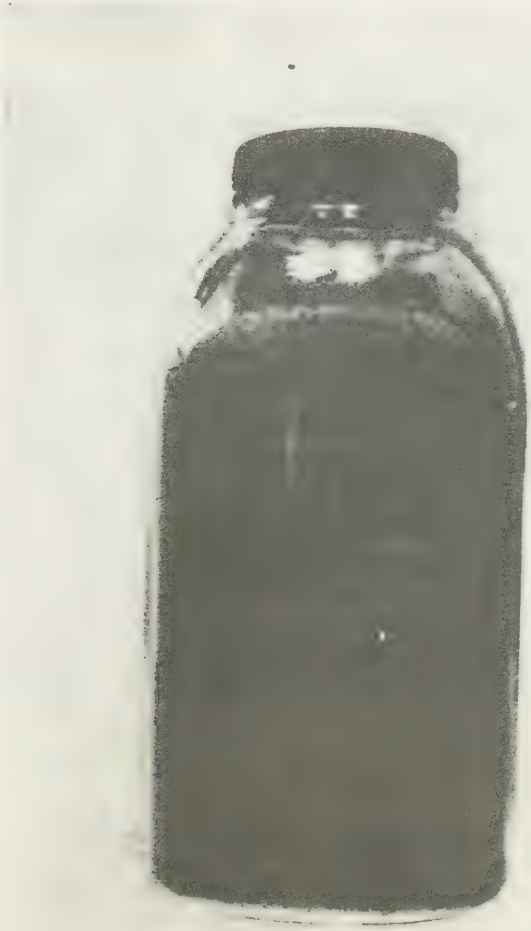


Abb. 7

infolge der vergrößerten Löslichkeit des Ammoniumnitrats ungesättigt und diffundiert in das Innere der Kalkammonsalpeterkörnchen, wobei auch in tieferen Schichten Ammoniumnitrat aufgelöst wird.

Umgekehrt dagegen, wird die bei höherer Temperatur entstandene Schicht der gesättigten Lösung auf der Oberfläche der Kalkammonsalpeter-

körnchen abgekühlt, so sondert sich aus ihr eine gewisse Menge an Ammoniumnitratkristallen aus, die zum Zusammenbacken der Masse führen. Wie es die beschriebenen visualen Versuche beweisen, genügt zum Verlauf des besprochenen Prozesses schon eine sehr kleine Menge von Wasser im Produkte.

Ein sehr ähnlicher Prozeß verläuft auch im Falle des Austrocknens vom naß gewordenen Produkt.

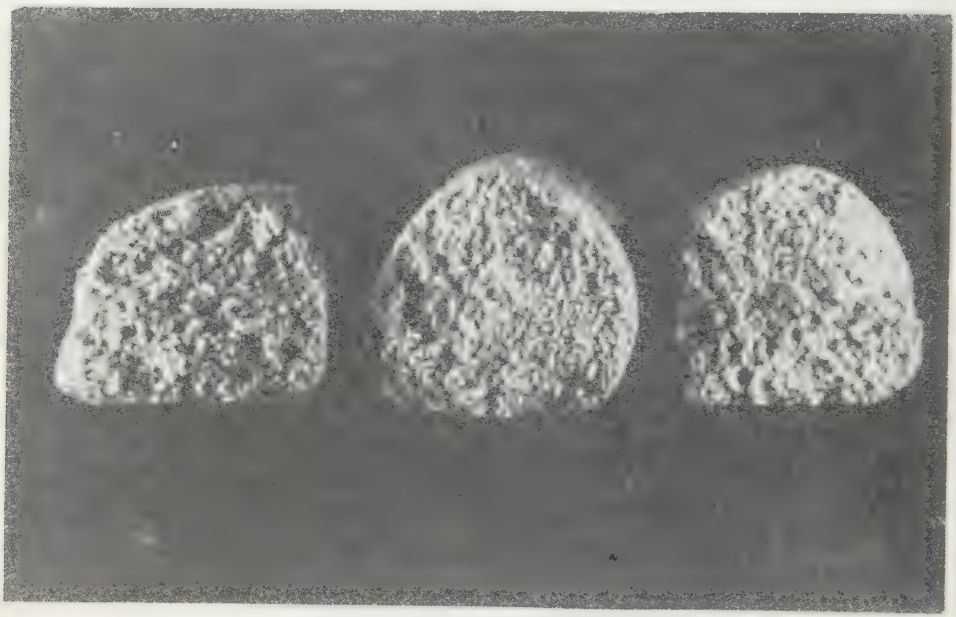


Abb. 8

Zusammenfassend kann man über die Ergebnisse der bisherigen Versuche folgendes feststellen:

Um das Zusammenbacken des Kalkammonsalpeters zu verhindern, soll man ein möglichst grob und einheitlich granuliertes Produkt herstellen, welches einen niedrigen Gehalt an Feuchtigkeit, sowie einen niedrigen Calciumnitratgehalt besitzt. Es soll daher der technologische Homogenisierungsprozeß des geschmolzenen Ammoniumnitrats mit Kalksteinmehl, im Verlaufe dessen sich Calciumnitrat bilden kann, so rasch wie möglich durchgeführt werden.

Es ist jedoch ausschlaggebend für die Erhaltung der Streufähigkeit des Materials, vom Momente des Transportes ins Magazin bis zur Verpackung und zum Versand an den Abnehmer eine gleichmäßige Temperatur zu sichern. Das Erhalten eines etwas niedrigeren Feuchtigkeitsgehaltes als 60% in der Luft des Lagers kann auch sehr empfohlen werden.

Schlußfolgerungen

1. Die bisherige Anschauung über die Bedeutung der Grenztemperatur von 32,1° C — bei welcher die Kristalle des Ammoniumnitrats aus der α-rhombischen ins β-rhombische übergehen [22] — hat sich als unrichtig erwiesen, da das Zusammenbacken das Ergebnis anderer Faktoren ist und auch bei niedrigeren Temperaturen, als die obengenannte, mit derselben Intensivität verläuft.

2. Der den Prozeß des Zusammenbackens von Kalkammonsalpeter meistbegünstigende Faktor ist der häufige Temperaturwechsel verbunden mit einer gleichzeitigen Wasseraufnahme der Substanz.

3. Durch Druckerhöhung wird die Wirkung der Temperaturänderung auf die Klumpenbildung gefördert.

Für die Mithilfe des Herrn Adjunkt Dipl. Ing. STEFAN SZYMONIK bei den vorliegenden Versuchen spricht Verfasser seinen herzlichen Dank aus.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden die Ursachen des Zusammenbackens des Kalkammonsalpeters näher erörtert. Die vom Verfasser durchgeführten Versuche zeigten, daß der häufige Temperaturwechsel, verbunden mit einer gleichzeitigen Wasseraufnahme der Substanz, als der meistbegünstigende Faktor des Zusammenbackens anzusehen ist.

Die bisherige Anschauung über die Bedeutung für die Klumpenbildung der Temperatur von 32,1 C, bei welcher die Ammoniumnitratkristalle von α-rhombischer in β-rhombische Form übergehen, erwies sich als unrichtig.

LITERATUR

1. A. M. DUBOWICKI, T. W. GŁAZOWA: Chim. Prom. **2**, 29 (1954).
2. Ł. A. ALEKSIEJENKO: Żurn. Prikł. Chim. **29**, 4, 529 (1956).
3. A. SZNEJERSON: Żurn. Prikł. Chim. **29**, 5, 682 (1956).
4. F. W. TURICZIN, W. T. SOKOŁOWA: Chim. Prom. 2, (1955).
5. G. GENIN: L'Ind. Chim. **43**, 472, 337 (1956).
6. B. RAISTRICK: L'Ind. Chim. **44**, 478, 145 (1957).
7. B. RAISTRICK: Chem. Proc. Eng. **35**, 2, 63 (1954).
8. J. WHETSTONE, N. BELL: USA Pat. 245966 (1951).
9. J. WHETSTONE, N. BELL: Chem. Eng. News **34**, 39, 4688 (1956).
10. B. WAESER: Die Luftstickstoff-Industrie (Leipzig) 1932, S. 438.
11. A. M. DUBOWICKIJ, A. N. SZERESZEWSKIJ: Tiechnologia mineralnych udobrenij (Moskwa—Leningrad) 1947, S. 323.
12. W. MAZGAJ: Technologia Związków Azotowych, T. II, (Warszawa) 1956, S. 369, 371, 458.
13. ST. DĘBSKI: Chemik, **8**, 9, 248 (1955); **8**, 10, 274 (1955).
14. M. E. POZIN: Technologia soli mineralnych (Warszawa) 1953, S. 94—95.
15. K. DRLWS: Die technischen Ammoniumsalze (Stuttgart) 1938, Neue Folge, Heft 38, S. 109.
16. H. J. R. SCHÜTZE: Zur Kenntnis des Kalkammonsalpeters (Weida i. Thür.) 1933, S. 72.
17. W. KOWALSKI: Przem. Chem. **11**, 6, 289 (1955).
18. A. ZIELINSKI, B. SIT: Przem. Chem. **12**, 2, 112 (1956).
19. M. AXT: Przem. Chem. **10**, 5, 260 (1954).
20. M. DĘBSKA, S. DĘBSKI: Przem. Chem. **10**, 5, 262 (1954).
21. N. P. KURIN: Żurn. Chim. Prom. 5, (1953).
22. T. W. ZABŁOCKIJ: Żurn. Prikł. Chim. **23**, 11, 1127 (1950).

ON THE FORMATION TO CLUMPS OF LIME AMMONIUM NITRATE

S. PAWLIKOWSKI

(Silesian Polytechnical University, Gliwice, Poland)

Summary

The factors leading to the crumb formation of lime ammonium nitrate are discussed in detail. On the basis of experimental data, the author states that the formation of crumbs is better encouraged by frequent changes in temperature, combined with the presence of moisture in the material.

Besides, it was proved that the so far accepted opinion, according to which the crystals of ammonium nitrate convert from the α-rhombic into the β-rhombic form in the course of the formation of clumps at 32,1°, is not correct.

О СПЕКАНИИ КАЛЬЦИЕВО-АММОНИЙНОЙ СЕЛИТРЫ

Ш. ПАВЛИКОВСКИЙ

(Силезский Политехнический институт, г. Гливицы, Польша)

Резюме

Автор детально обсуждает причины спекания кальциево-аммонийной селитры, На основании своих экспериментальных данных установил, что спеканию больше всего способствует то обстоятельство, если одновременно с увлажнением вещества происходит частое изменение температуры.

Автор показал далее несостоятельность существующего до сих пор положения о значении комкообразования при 32,1° С, согласно которому кристаллы аммонийной селитры из α-ромбической превращаются в β-ромбическую форму.

Prof. Dr. Ing. Stefan Pawlikowski, Gliwice, Politechnika Śląska (Polen)

SYNTHETISCHE WASCHGRUNDSTOFFE UNTER BESONDERER BERÜCKSICHTIGUNG DER ALKYLARYLSULFONATE

G. RICHTER

(VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«, Leuna)

Eingegangen am 28. Juni 1958*

Drei maßgebliche synthetische Waschgrundstoffe werden hier besprochen. Das sind die Alkylsulfonate, die Alkylarylsulfonate und die nichtionogenen Äthylenoxydaddukte auf Alkylphenol- bzw. Fettalkoholbasis.

Die von REED im Jahre 1933 bekanntgegebene Sulfochlorierungsreaktion bildet die Grundlage zur großtechnischen Herstellung der Alkylsulfonate in Deutschland. Diese Entwicklung ist im wesentlichen darin begründet, daß in Deutschland das nach dem Fischer—Tropsch-Verfahren erzeugte Kogasin als gut geeigneter Rohstoff für die photochemische Sulfochlorierungsreaktion in größeren Mengen schon vor 1939 zur Verfügung gestanden hat.

Der Mechanismus der Sulfochlorierungsreaktion wurde von SCHUMACHER und STAUFF folgendermaßen formuliert:

$$Cl_2 + h\cdot\nu \rightarrow Cl^\cdot + Cl^\cdot$$
$$RH + Cl^\cdot \rightarrow R^\cdot + HCl$$
$$R^\cdot + SO_2 \rightarrow RSO_2^\cdot$$
$$RSO_2^\cdot + Cl_2 \rightarrow RSO_2Cl + Cl^\cdot$$

Durch die Bildung des Chloratoms beginnt eine neue Reaktionsfolge abzulaufen, ohne daß theoretisch Lichtenergie dazu nötig ist. Die Quantenausbeute, die im Laboratorium beim Arbeiten im Glasgefäß etwa 30 000—40 000 beträgt, beläuft sich in der Technik auf ungefähr 2000—3000, da im Produktionsbetrieb die Ausgangsmaterialien nicht so rein wie im Laboratorium sind und die Lichtverhältnisse ungünstiger liegen. Das ist immer noch sehr günstig und wirtschaftlich.

Kettenabbruch, d. h. das Aufhören der Sulfochlorierungsreaktion, kann auf verschiedene Weise erfolgen:

1. $Cl^\cdot + Cl^\cdot \rightarrow Cl_2$
2. $RSO_2^\cdot + Cl^\cdot \rightarrow RSO_2Cl$
3. $SO_2 + Cl^\cdot \rightarrow SO_2Cl^\cdot$
4. $R^\cdot + SO_2Cl^\cdot \rightarrow RSO_2Cl$
5. Durch typische Kettenabbrecher, wie insbesondere Sauerstoff, der sich sofort mit atomarem Chlor verbindet, und durch Wandreaktionen.

* Vortrag, angemeldet für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958.

Als sogenannte Wand, die bei photochemischen Reaktionen die Hauptursache zum Kettenabbruch bildet, kann bei der dichten Packung der flüssigen Phase das Reaktionsprodukt selbst fungieren.

Tatsächlich läßt sich immer wieder feststellen, daß beim Fortschreiten der Sulfochlorierungsreaktion ein Kettenabbruch leichter erfolgt, d. h., daß die Quantenausbeute immer kleiner wird oder was dasselbe ist, daß die zur Aufrechterhaltung der Reaktion nötige Lichtenergie allmählich größer wird.

Die Sulfochlorierung paraffinischer Kohlenwasserstoffe kann bekanntlich auch im Dunkeln vor sich gehen. Möglichkeiten, ohne Lichtenergie zu sulfochlorieren, bestehen in der Durchführung der Reaktion bei Gegenwart von organischen Peroxyden, wie z. B. Acetonperoxyd, Dialkylperoxyden oder radikal bildenden Substanzen wie Diazomethan, Bleitetraäthyl, Triphenylmethyl usw.

Das einfachste, sauberste und billigste Verfahren ist zweifelsohne die Sulfochlorierung unter Einwirkung von kurzwelligem Licht.

Den Chemismus der Sulfochlorierungsreaktion erforschten ASINGER und Mitarbeiter in Leuna. Das wesentlichste Ergebnis der Untersuchungen war die Feststellung, daß der Eintritt der SO_2Cl-Gruppe nicht endständig, sondern statistisch verteilt über das gesamte Molekül erfolgt. Die Sulfonat-Gruppe kann daher im Alkylsulfonat an jedem C-Atom haften.

Zwecks Gewinnung hochwirksamer Alkylmonosulfonate werden die paraffinischen Kohlenwasserstoffe mit Kettenlängen von $C_{12}-C_{18}$ nur zum Teil, d. h. möglichst nicht über 25% der Einsatzmenge sulfochloriert, da sonst der Anteil an weniger wirksamen Disulfonaten und Polysulfonaten im Alkylsulfonat unerwünscht groß wird. Die Di- und Polysulfonate besitzen infolge der mehrfach vertretenen SO_3Na-Gruppen geringe oder überhaupt keine kapillaraktiven Eigenschaften. Das trifft besonders auffällig für Alkyldisulfonate und -polysulfonate mit Kettenlängen unter C_{16} zu.

Sulfochlorierung

$$\underset{\text{Alkan}}{RH} + SO_2 + Cl_2 \rightarrow \underset{\text{Alkylsulfochlorid}}{RSO_2Cl} + HCl$$

Verseifung

$$\underset{\text{Alkysulfochlorid}}{RSO_2Cl} + 2\,NaOH \rightarrow \underset{\text{Alkylsulfonat}}{RSO_3Na} + NaCl + H_2O$$

Alkylmonosulfonat

$$CH_3-(CH_2)_x-\underset{\displaystyle SO_3Na}{\underset{|}{CH}}-(CH_2)_y-CH_3$$

Zur Gewinnung kapillaraktiver Alkylsulfonate durch das Sulfoxydationsverfahren ist zu sagen, daß im Wettbewerb mit der Sulfochlorierung die Sulfoxydation nicht bestehen kann, doch ist sie unbedingt ein wissenschaftlich sehr interessanter Beitrag zu den modernen Waschgrundstoff-Synthesen.

Alkylarylsulfonate

Die hauptsächlichsten Rohstoffe für die Herstellung der Alkylarylsulfonate sind neben Benzol: 1. Erdöl, 2. tetrameres Propylen, 3. Kogasin.

Als Katalysatoren für die Umsetzung der Alkylchloride bzw. Olefine mit Benzol dienen in erster Linie Aluminiumchlorid, weiter auch Fluorwasserstoff, Schwefelsäure u. a.

Die Alkylarylsulfonate auf Kogasin-Basis mit der durchschnittlichen Kettenlänge C_{12} zeigen besonders starke waschaktive Eigenschaften. Alkylarylsulfonate auf Kogasin- und Tetrapropylen-Basis haben vor den Erdöl-Alkylarylsulfonaten vor allem den Vorteil, daß sie praktisch farblos und geruchlos sind. Die wäßrigen Lösungen von Alkylarylsulfonat auf Kogasin-Basis zeigen eine gewisse Viskosität und haben damit äußerlich Ähnlichkeit mit Lösungen von Seife. Diese Erscheinung bei Lösungen von Alkylarylsulfonat auf Kogasin-Basis hat verschiedene Gründe:

Das sind

1. die lange, nur einfach gebrochene Alkylkette, welche verhältnismäßig wenig Verzweigungen aufweist,
2. der daran hängende Benzolkern, der diesbezüglich etwa 2—3 C-Atomen in der geraden Kette entspricht,
3. nicht zuletzt die p-ständige Sulfonatgruppe, die weitgehendst bei Verwendung von Oleum als Sulfonierungsmittel erhalten wird, d. h. das möglichst langgestreckte und in der Seitenkette möglichst wenig Verzweigungen aufweisende Alkylbenzolmonosulfonat-Molekül.

Alkylbenzol

$$RCl + C_6H_6 \xrightarrow{AlCl_3} R{-}C_6H_5 + HCl$$

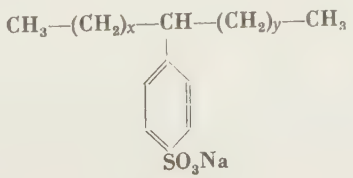
Alkylbenzolsulfosäure

$$R{-}C_6H_5 + H_2SO_4 \longrightarrow R{-}C_6H_4{-}SO_3H + H_2O$$

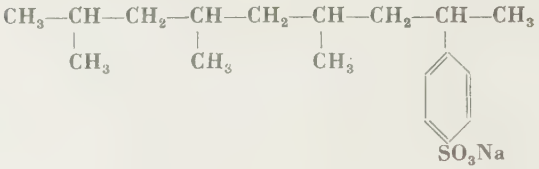
Alkylarylsulfonat

$$R{-}C_6H_4{-}SO_3H + NaOH \longrightarrow R{-}C_6H_4{-}SO_3Na + H_2O$$

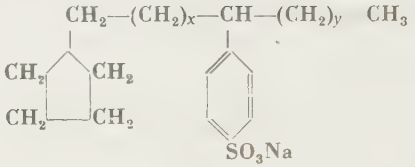
Alkylarylsulfonat
(Alkylbenzolsulfonat auf Kogasin-Basis)



Alkylarylsulfonat
(Tetrapropylenbenzolsulfonat)



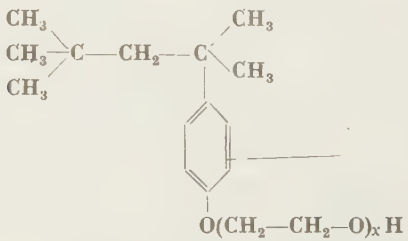
Alkylarylsulfonat
(Kerosinbenzolsulfonat)



Zum Schluß sei noch auf die nichtionogenen kapillaraktiven Verbindungen eingegangen.

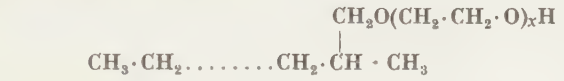
Die nichtionogenen oxäthylierten Alkylphenole und oxäthylierten Fettalkohole gewinnen auf Grund ihrer ausgezeichneten oberflächenwirksamen Eigenschaften in der Wäscherei und Färberei immer mehr an Interesse. Die auf Basis nichtionogener Äthylenoxydaddukte hergestellten Waschmittel und Textilhilfsmittel zeichnen sich durch besonders starkes Emulgier- und Fettlösevermögen und auch durch sehr gute Egalisierwirkung für Farbstoffe aus. Maßgeblich für die Wirksamkeit eines Oxäthylierungsproduktes ist nicht nur die Länge der Glykolätherkette, sondern auch die Länge und die Struktur der Alkylgruppe am Phenolkern. Olefine, die ihren Ursprung in der Isobutylölsynthese haben, wie z. B. Diisobutylen, Diisohexylen und Diisoheptylen, haben sich dabei besonders bewährt.

p-tert-Octylphenol (p-Diisobutylphenol) oxäthyliert

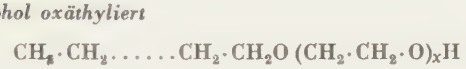


Unter den langkettigen Alkoholen ($C'_{12}-C'_{18}$) zeigen neben den oxäthylierten Fettalkoholen auch die oxäthylierten Alkohole aus der Oxosynthese als Waschmittel und Färbehilfsmittel hervorragende Eigenschaften.

Oxoalkohol oxäthyliert



Fettalkohol oxäthyliert



ZUSAMMENFASSUNG

Chemismus, Darstellungsmethoden und Eigenschaften der Alkylsulfonate, Alkylarylsulfonate und der nichtionogenen, oberflächenwirksamen Produkte werden beschrieben.

SYNTHETIC BASES OF DETERGENTS, WITH PARTICULAR ATTENTION TO ALKYL ARYL SULPHONATES

G. RICHTER

(VEB Leuna-Werke "Walter Ulbricht", Leuna)

Summary

The chemism, methods of preparation and properties of alkyl sulphonates, alkyl aryl sulphonates and of surface-active, non ionogenic products are described.

СИНТЕТИЧЕСКИЕ ИСХОДНЫЕ МАТЕРИАЛЫ МОЮЩИХ ВЕЩЕСТВ, С ОСОБЫМ ВНИМАНИЕМ НА АЛКИЛАРИЛСУЛЬФОНАТЫ

Г. РИХТЕР

(Завод ВЕБ «Вальтер Ульбрихт», г. Леуна)

Резюме

Автор описывает химизм, способы получения и свойства алкилсульфонатов, алкиларилсульфонатов и не-ионогенных продуктов.

Dr. Gerd Richter, VEB Leuna-Werke »Walter Ulbricht«, Leuna (Kreis Merseburg).

DAS CHEMISCHE VERHALTEN DES ALUMINIUMS IM PHOTOGRAPHISCHEN SILBERSALZ-DIFFUSIONS-VERFAHREN

A. Rott

(Forschungsabteilung der Firma Gevaert Photo-Producten N. V., Mortsel, Antwerpen)

Eingegangen am 17. Juni 1958*

Der Gebrauch von Aluminiumfolien in der photographischen Technik ist nicht neu. Sie werden hauptsächlich als Unterlage bei verschiedenen photomechanischen Reproduktionsverfahren angewandt; hierbei wird eine hohe chemische Neutralität erwartet, um die aufgebrachte lichtempfindliche Schicht (z. B. Diazoverbindungen) möglichst unbeeinflußt zu lassen. Nun möchte ich über ein photographisches Verfahren berichten, bei welchem die Aluminiumfolie an der bildformenden chemischen Reaktion aktiv teilnimmt, wobei also das chemische Verhalten dieser Folie von ausschlaggebender Bedeutung ist.

Das Verfahren beruht auf der in den letzten Jahren allgemein bekannt gewordenen Silbersalz-Diffusions-Arbeitsweise. Ein photographisches Material wird belichtet und gleichzeitig mit einer Aluminiumfolie in einem hierzu konstruierten Entwicklungsgerät durch eine Entwicklerlösung geführt. Die beiden Materialien kommen aus dem Entwicklungsgerät aneinander gedrückt heraus und werden nach wenigen Sekunden wieder voneinander getrennt. Es kann nun festgestellt werden, daß ein positives Bild auf der Aluminiumoberfläche entstanden ist. Das Bild besteht aus metallischem Silber, bildet also mit der Aluminiumunterlage ein Zweimetallensystem. Dieses wird durch eine kurze Nachbehandlung insoweit modifiziert, daß die Al-Unterlage wasseraufnehmend und fettabstoßend wird, und die aus Ag bestehenden Bildteile dagegen fettaufnehmend und wasserabstoßend werden. Es entsteht also ein Offsetdruckklischee fertig für den Abdruck.

Beim Entstehen des Silberbildes spielen sich folgende Vorgänge ab (Abbildung 1):

1. *Photographisch*: Das belichtete photographische Material wurde in den wenigen Sekunden des Durchganges in dem Entwicklungsapparat als negatives Bild entwickelt, die unbelichtet gebliebenen Teile des Halogensilbers aufgelöst, durch Diffusion auf die Aluminiumoberfläche übertragen und dort zu metallischem Silber reduziert.

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 15. Mai 1958.

2. *Chemisch* gesehen, ist die Al-Folie im Entwicklungsapparat von ihrer natürlichen Oxydhaut durch Auflösung befreit worden und dadurch für den Reduktionsprozeß, welcher die zuwandernden Silberkomplexe zum metallischen Silber umgesetzt hat, zugänglich geworden.

So beschrieben, lautet das Verfahren als ein einfacher Vorgang ; es ist jedoch ein delikater Prozeß, dessen Gelingen an bestimmte Bedingungen gebunden ist. Die Schwierigkeit liegt darin, daß das für die photographische Entwicklung des Negativs optimal gefundene Behandlungsbad sich gleichzeitig auch zu der beschriebenen chemischen Reaktion der Aluminiumoberfläche,

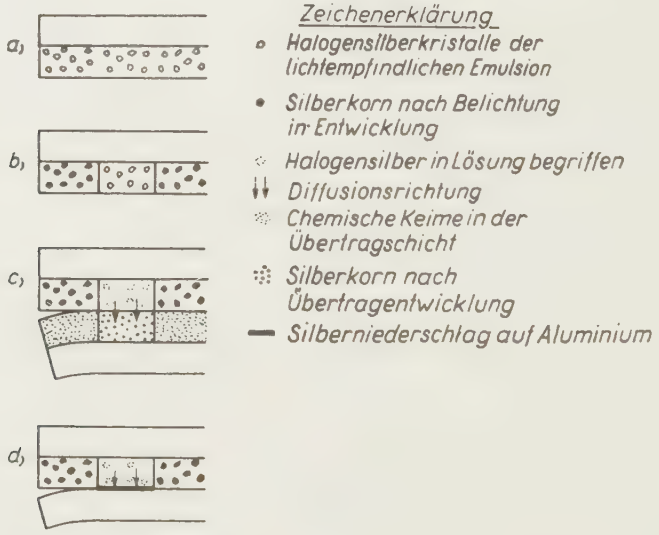


Abb. 1

mit dem Behandlungsbad einerseits, und mit dem diffundierenden Silberkomplexsalz andrerseits, bestens eignen muß.

Diese Frage veranlaßte uns, das Verhalten des Aluminiums in alkalischen Bädern einer genauen Untersuchung zu unterwerfen.

Als einfachster Maßstab des chemischen Angriffes ist die entwickelte Wasserstoffmenge genommen und die technische Literatur zeigt manche Studien, die das Verhalten des Aluminiums in alkalischen Bädern aus diesem Gesichtspunkt behandeln. Diese Studien beschreiben das Auflösen des Aluminiums in Tagen, Stunden, selten in Minuten. Unser Verfahren spielt sich dagegen in Sekunden ab, und es sind eben diese kurzen Sekunden des Angriffes, die untersucht werden mußten.

Es wurde ein Meßgerät gebaut (Abbildung 2), bestehend aus einem Reaktionsgefäß, einem Einlaßtrichter und einer Mikrobürette, mit thermo-

statischer Bemantelung. Die Aluminiumproben im Format von 8 × 2,5 cm wurden auf der Rückseite mit Klebestreifen bedeckt, rundgebogen und in das Reaktionsgefäß gesetzt, wonach die auf Temperatur gebrachte Flüssigkeit beilaufen gelassen wurde. Der Einlaßhahn wurde geschlossen, die Verbindung mit der Meßbürette geöffnet, und die entstandene Gasmenge alle 10 Sekunden abgelesen.

Die erhaltenen Kurven zeigen eine kürzere oder längere Inkubationsperiode, während welcher die natürliche Oxydhaut des Aluminiums dem alkali-

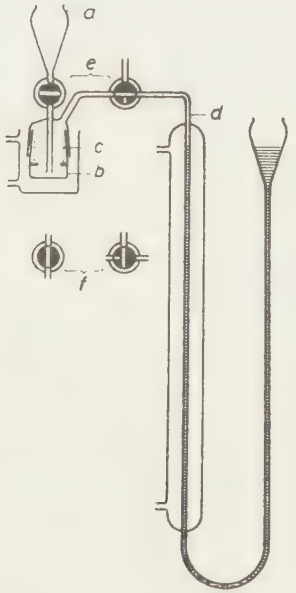


Abb. 2. Meßgerät

a: Einlaßtrichter, *b:* Reaktionsgefäß, *c:* Probestreifen, *d:* Meßbürette, *e:* Einlaßhähne während der Reaktion, *f*: Einlaßhähne beim Zulauf der Flüssigkeit

schen Angriff Widerstand bietet und somit keine Wasserstoffentwicklung wahrnehmbar ist. Der gekrümmte Teil der Kurve : die Induktionsperiode entspricht der fortschreitenden Auflösung der Oxydhaut. Darauf folgt die durch den geradlinigen Teil der Kurve dargestellte Reaktionsperiode, während welcher in der Zeiteinheit immer dieselbe Menge Aluminium aufgelöst wird.

Wie zu erwarten war, bringt die Zusammensetzung der Al-Folien bedeutende Unterschiede in der Reaktivität, und zwar in dem Sinne, daß ein reineres Aluminium schwerer angegriffen wird als ein unreineres. Dies bestätigt die Auffassung von früheren Untersuchungen, laut welchen der chemische Lösungsprozeß elektrochemisch durch Bildung von lokalen Elementen gefördert wird. Wir finden auch, ebenfalls in Übereinstimmung mit der technischen Literatur, daß die Beschaffenheit der Oberfläche einen großen Einfluß auf die Reaktions-

fähigkeit des Aluminiums ausübt. So reagiert eine einseitig durch Bürsten aufgerauhte Oberfläche stärker als die glatte Seite. Unsere Proben wurden auf gebürsteten Folien aus Reinaluminium 99,5% durchgeführt. Temperatur 19,5 $\pm$0,2° C.

Von einfachen Ätznatronlösungen ausgegangen, wurden der Reihe nach systematisch die Bestandteile der gebrauchten Behandlungsbäder auf ihre Wirkung untersucht. Wir zeigen hier einige typische Kurvengruppen.

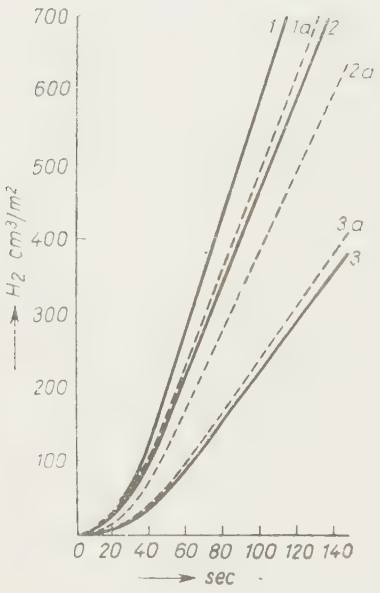


Abb. 3

	NaOH g/l	$Na_2S_2O_3$ g/l
1	15	—
2	10	—
3	5	—
1a	15	5
2a	10	5
3a	5	5

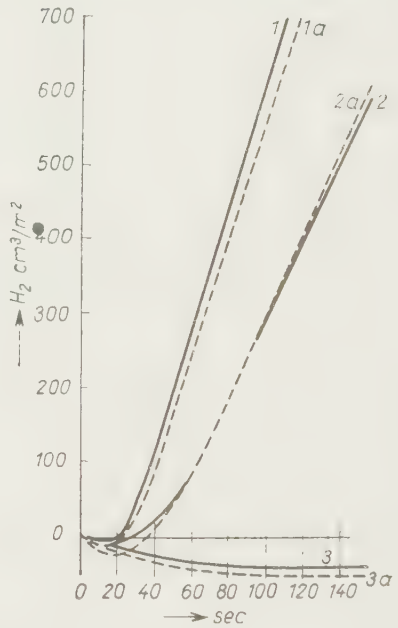


Abb. 4

	NaOH g/l	$Na_2S_2O_3$ g/l	Hydrochinon g/l
1	15	—	10
2	10	—	10
3	5	—	10
1a	15	5	10
2a	10	5	10
3a	5	5	10

Abbildung 3 zeigt die Wirkung der NaOH-Konzentration und die eines Zusatzes von $Na_2S_2O_3$. Letztere wird als Halogensilberlösungsmittel benötigt, da das Halogensilber den Diffusionsübergang nur in aufgelöstem Zustand antreten kann.

Abbildung 4 zeigt die Wirkung eines Hydrochinonzusatzes in Ätzkalilösungen mit und ohne Anwesenheit von $Na_2S_2O_3$. Diese Bäder sind sehr unbeständig und oxydieren sich spontan an der Luft. In den Kurven zeigt sich

diese Unbeständigkeit in der Weise. daß im Beginn der Reaktion ein Vakuum auftritt als Zeichen, daß die Flüssigkeit den sich in dem Reaktionsgefäß befindenden Luftsauerstoff absorbiert. Dies ist dem Sauerstoffhunger der alkalischen Oxyphenole zuzuschreiben, wie es in der Gasanalyse durch den Gebrauch von alkalischen Pyrogallol-Lösungen zur Bestimmung von Sauerstoff bekannt ist. Bei kleinen NaOH-Konzentrationen bleibt dieses Vakuum

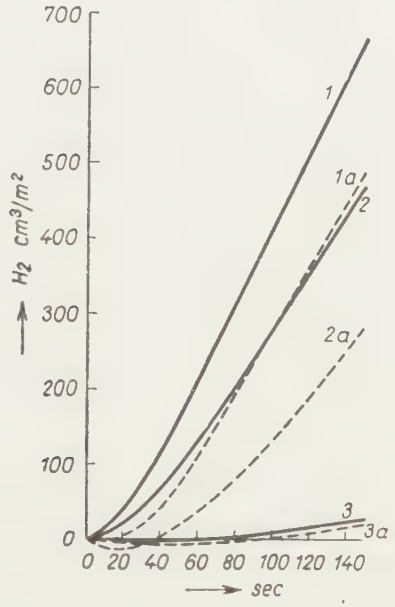


Abb. 5

	NaOH g/l	$Na_2S_2O_3$ g/l	Na_2SO_3 g/l	Hydrochinon g/l
1	15	—	50	10
2	10	—	50	10
3	5	—	50	10
1a	15	15	50	10
2a	10	15	50	10
3a	5	15	50	10

während der Dauer des Versuches bestehen und es ist keine Wasserstoffentwicklung wahrzunehmen; das Hydrochinon wirkt hier als Inhibitor des alkalischen Angriffes. Bei höheren Alkalikonzentrationen wird die Inhibition nach 20—40 Sekunden durch den alkalischen Angriff überwunden und die H_2-Entwicklung geht dann normal vonstatten.

Abbildung 5 zeigt die Wirkung eines weiteren Zusatzes : die von Na_2SO_3. Dieser Zusatz verleiht den Behandlungsbädern eine höhere Stabilität, der Sauerstoffhunger ist geringer und das auftretende Vakuum ist unbedeutend.

Der Sulfitzusatz scheint den alkalischen Angriff zu mildern, die H_2-Entwicklung ist geringer als ohne Na_2SO_3.

Bei diesem Versuch wurde eine größere Konzentration $Na_2S_2O_3$ verwendet als bei den vorher besprochenen Kurvengruppen. Die Wirkung dieses Zusatzes ist bei den Alkalikonzentrationen, bei welchen H_2 sich entwickelt, ganz bedeutend: es tritt eine scheinbare Abnahme der Reaktivität auf. Die Ursache dieser Abnahme der H_2-Entwicklung fand man erst, als bemerkt

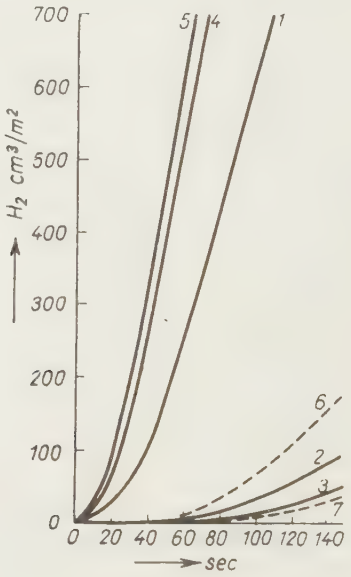


Abb. 6

1	10 g/l NaOH
2	10 g/l NaOH + 0,1 g/l $CaCl_2$
3	10 g/l NaOH + 0,2 g/l $CaCl_2$
4	10 g/l NaOH + 0,2 g/l $CaCl_2$ + 1 g/l EDTA
5	10 g/l NaOH + 1 g/l EDTA
6	10 g/l NaOH + 0,2 g/l $Ca(NO_3)_2$
7	10 g/l NaOH + 0,4 g/l $Ca(NO_3)_2$

wurde, daß die $Na_2S_2O_3$ enthaltende Behandlungsflüssigkeit nach Durchführung der Reaktion stark nach H_2S riecht. In der Tat wird in diesem Fall ein Teil des aufgelösten Aluminiums zu einer Nebenreaktion verbraucht: $Na_2S_2O_3$ wird teilweise, vielleicht durch kathodische Reduktion an den lokalen Elementen, in Na_2S umgesetzt. Ausgeführte quantitative Messungen zeigen eine gute Übereinstimmung zwischen der Abnahme der H_2-Entwicklung und der Menge des entstehenden H_2S.

Das Auftreten dieser Sulfidionen schien uns zuerst von größter Bedeutung zu sein. Sulfidkeime spielen bekanntlich eine wichtige Rolle in dem Diffusionsübertragungsverfahren. Es sind eben kolloide Metallsulfide, die in die Über-

tragungsschicht (z. B. auf Papier oder Celluloidunterlage) gesetzt werden, um die überdiffundierenden Silberkomplexsalze, die unbelichtet sind und daher sich nicht entwickeln lassen würden, entwickelbar zu machen (Abbildung 1, C).

Die chemischen Keime der Diffusionsübertragungsverfahren erinnern an die Belichtungskeime der gewöhnlichen photographischen Prozesse und die Verfahren selbst erinnern an die physikalische Entwicklung. Sowohl dort wie da wird das Bild aus Silbersalzen, die von außerhalb der Bildschicht kommen, aufgebaut. Bei der physikalischen Entwicklung werden die Keime durch die Belichtung erzeugt und sind bildmäßig verteilt; bei den Silbersalzübertragungsverfahren dagegen werden die Keime chemisch geformt, und es ist das diffundierende Silbersalz, welches bildmäßig verteilt ist.

Unser Aluminiumprozeß geht vor sich, obwohl wir keine chemischen Keime auf der Aluminiumoberfläche vorher erzeugt haben. Die sich spontan bildenden Sulfidekeime schienen nun eine mögliche Erklärung für die Übertragungserscheinung zu liefern.

Weitere Untersuchungen haben ergeben, daß es sich hier um einen Trugschluß handelt. Dies geht z. B. aus folgenden Versuchen hervor:

1. Wir erhalten mit unserem Aluminiumprozeß ähnliche Silberbilder auch auf Kupfer oder Zinkoberflächen, obwohl hier keine Spur von Na_2S vorzufinden ist.

2. Wir erhalten Silberübertragung auf Aluminium auch wenn an Stelle von $Na_2S_2O_3$ Halogensilberlösungsmittel, die keinen S enthalten, gebraucht werden, wo also keine S-Ionen auftreten können.

3. Zum Schluß das Folgende: wir bekommen Silberübertragung auch in Abwesenheit von Entwicklerstoffen, wenn wir also ein photographisches Material in Anwesenheit von $NaOH + Na_2S_2O_3$ an Aluminium andrücken. Die Übertragung ist natürlich nicht bildmäßig, sie ist aber der beschriebenen Bilderzeugung durchaus analog.

Was geschieht nun in unserem Aluminiumprozeß? Dieser letzte Versuch ist besonders einleuchtend: es ist nicht eine Art physikalischer Entwicklung wie bei anderen Silbersalzdiffusionsverfahren, sondern eine elektrolytische Reduktion der Silberkomplexsalze, die auf Elektronenaustausch beruht, wie es geschieht, wenn die Salzlösung eines edleren Metalls mit einer unedleren Metalloberfläche in Berührung kommt.

Aus den zahlreichen untersuchten Reagenzien sind einige interessante Effekte hervorzuheben. So hemmen z. B. Calciumsalze, selbst wenn sie in geringen Mengen den alkalischen Bädern zugesetzt werden, den alkalischen Angriff ganz bedeutend (Abb. 6, Kurven 1, 2, 3, 6 und 7).

Wenn man die Ätzalkalilösung mit schwerlöslichen Calciumsalzen sättigt, so ist die Inhibitionswirkung um so ausgeprägter, je löslicher diese Salze sind (Abb. 7). Mit Calciumsulfat ist diese Wirkung so stark, daß die Kurve mit der

Abszisse zusammenfällt (Abb. 7, Kurve 4), es findet also überhaupt keine Reaktion statt.

Von den anderen Erdalkalien zeigen Strontiumsalze einen ähnlichen Effekt, Bariumsalze scheinen dagegen, in äquimolekularen Mengen zugesetzt, nur eine geringe Wirkung zu haben. Ein Zusatz von Magnesiumsalzen beeinflußt den alkalischen Angriff nicht (Abb. 8). Wir finden somit in den Calcium- und Strontiumsalzen wirksame Inhibitoren, und es kann angenommen werden,

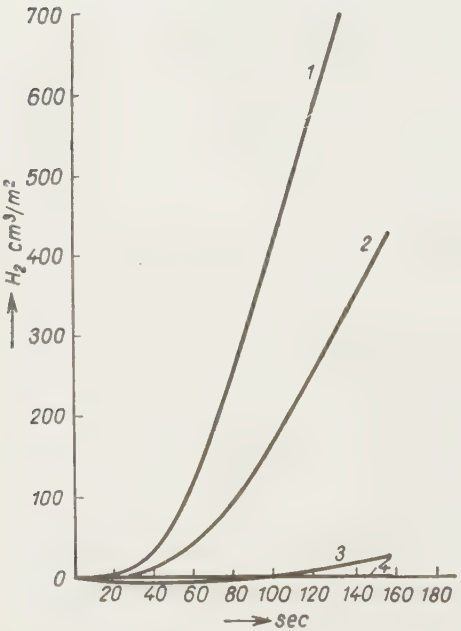


Abb. 7

	NaOH g/l	
1	10	—
2	10	$CaCO_3$ konz.
3	10	$Ca(OH)_2$ konz.
4	10	$CaSO_4$ konz.

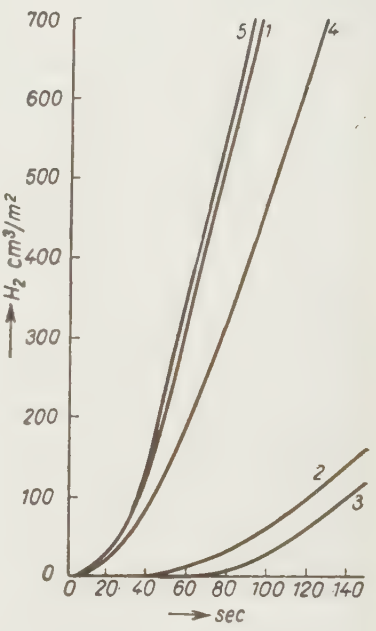


Abb. 8

1	NaOH 10 g/l
2	NaOH 10 g/l + 0,01n $CaCl_2$
3	NaOH 10 g/l + 0,01n $SrCl_2$
4	NaOH 10 g/l + 0,01n $BaCl_2$
5	NaOH 10 g/l + 0,01n $MgCl_2$

daß hier schwerlösliche Erdalkalialuminate entstehen, die sich auf eine Elektrode der lokalen Elemente niedersetzen und so deren Wirksamkeit behindern. Der Mechanismus dieser Erscheinung ist jedoch noch nicht ganz aufgeklärt.

Die hemmende Wirkung der Erdalkalisalze kann durch einen Zusatz von komplexierenden Verbindungen, z. B. Polyaminocarbonsäuresalzen, wie Äthylendiamintetraessigsaures Natrium (»EDTA« bezeichnet) behoben werden (Abb. 6, Kurve 4). Dies war zu erwarten, da die Calciumionen durch Komplexieren ihre Reaktionsfähigkeit eingebüßt haben; es ist aber ziemlich über-

raschend, daß durch den EDTA-Zusatz die Reaktionsfähigkeit der Alkalilösung nicht nur hergestellt, sondern selbst übertroffen wird. Die komplexierende Verbindung zeigt sich somit als ein wirksamer Aktivator des alkalischen Angriffes (Abb. 6, Kurve 5). Es scheint, daß in diesem Falle die in Lösung gehenden Aluminiumionen sofort komplexiert werden und hierdurch das Weglösen der Oxydhaut bedeutend beschleunigt wird.

Zusammenfassend können wir sagen, daß der Diffusionsübertragungsprozeß von Silberbildern auf Aluminium auf elektrolytische Phänomene hervorgehend aus dem Unterschied der Potentiale der beiden Metalle — Aluminium und Silber — beruht. Der Angriff von alkalischen Behandlungsbädern auf Aluminium wurde in Abhängigkeit der Konzentrationen und von den Bestandteilen des Bades untersucht, wobei neue Inhibitoren und Aktivatoren des alkalischen Angriffes gefunden wurden.

ZUSAMMENFASSUNG

Im Zusammenhang mit der Ausarbeitung eines photographischen Verfahrens, wobei Silberbilder auf einer Aluminiumoberfläche durch Diffusion erzeugt werden, wurde das Verhalten des Aluminiums in photographischen Entwicklern und in alkalischen Flüssigkeiten untersucht.

Der Angriff dieser Lösungen wird mittels H_2-Entwicklungskurven gemessen und in Abhängigkeit von ihrer Zusammenstellung geprüft.

Ein Zusatz von $Na_2S_2O_3$ an Ätzkalilösungen wird in Kontakt mit Aluminium teilweise in Na_2S umgesetzt. Diese S-Ionen scheinen jedoch in der Übertragung von Silber auf Aluminium keine wichtige Rolle zu spielen ; diese Übertragung muß eher als ein elektrolytischer Vorgang betrachtet werden.

Erdalkalisalze (Ca und Sr) haben sich als Inhibitoren, und metallkomplexierende Verbindungen als Aktivatoren für den alkalischen Angriff erwiesen.

THE CHEMICAL BEHAVIOUR OF ALUMINIUM IN THE PHOTOGRAPHIC PROCESS OF SILVER SALT DIFFUSION

A. ROTT

(Research Department of the Gevaert Photoproduct Factory, Mortsel, Antwerp)

Summary

In connection with the development of a photographic method where silver images are produced on surfaces of aluminium by means of diffusion, the behaviour of aluminium was investigated by the author, in various photographic developers and alkaline liquids.

The attack of the mentioned solutions on aluminium was measured by establishing the curves of the evolution of hydrogen, and studied by plotting the obtained values against the composition.

When sodium thiosulphate added to solutions of potassium hydroxide gets into contact with aluminium, it partly converts into sodium sulphide. The formed sulphide ions, however, do not play an essential role in the transfer of silver onto aluminium, this process is rather considered as an electrolytic action.

In the attack of aluminium by alkalies, the salts of earth alkali metals (Ca and Sr) act as inhibitors, whereas compounds forming complexes with metals proved to be promoters.

ХИМИЧЕСКОЕ ПОВЕДЕНИЕ АЛЮМИНИЯ ПРИ ФОТОГРАФИЧЕСКОЙ ДИФФУЗИИ СОЛЕЙ СЕРЕБРА

A. ROTT

(Исследовательский отдел завода фотопродуктов «Гевер», г. Мортсел—Антверпен)

Р е з ю м е

Автор изучал поведение алюминия в фотографических проявителях и щелочных жидкостях в связи с разработкой фотографического приема, в процессе которого на алюминиевой поверхности создаются серебряные изображения с помощью диффузии. Влияние упомянутых растворов на алюминиевую поверхность измерялось с помощью снятия кривых выделения водорода и изучалось в зависимости от состава.

Прибавленный к раствору едкого калия тиосульфат натрия соприкасаясь с алюминием отчасти превращается в сульфид натрия. Однако ионы сульфида не играют существенной роли в переносе серебра на алюминий; этот перенос необходимо считать скорее электролитическим процессом.

Соли щелочно-земельных металлов (Ca и Sr) ведут себя в качестве ингибиторов, а соединения, вызывающие переход металлов в комплексы, выполняют роль активаторов при разъедании алюминия щелочью.

Dipl. Ing. André Rott; Mortsel (Antwerpen), Belgie.

TECHNISCHE PARAFFIN-OXYDATE UND IHRE VERWENDUNG ZUR HERSTELLUNG VON SCHMIERFETTEN

W.-S. Scheel

(Rostock, DDR)

Eingegangen am 21. Mai 1958*

I. Einleitung

Die natürlichen Fettstoffe pflanzlicher und tierischer Herkunft dienen vordringlich der Ernährung, werden aber auch als Rohstoff in der Technik, z. B. in der Seifenindustrie eingesetzt. Nicht immer sind sie in ausreichender Menge verfügbar, so daß es eine logische Tendenz vieler Forscher war, auf synthetischem Wege zu solchen Rohstoffen zu kommen. Über die Fettsäure-Synthese führte dies in letzter Konsequenz zum synthetischen Speisefett, der »künstlichen Butter«.

Während meist nach durchgeführter Oxydation eine Trennung in Fettsäuren und Unverseifbares angeschlossen wird, kann man in der Schmierfettherstellung und in der Emulsionstechnik die Rohoxydate, die sogenannten »anoxydierten Paraffine«, ohne eine derartige Trennung einsetzen.

II. Mechanismus der Paraffin-Oxydation

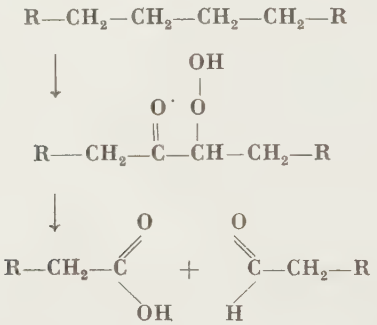
Für die synthetische Herstellung von Fettsäuren, also im wesentlichen aliphatischer Carbonsäuren, bot sich der Weg der Oxydation entsprechend hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe an. Die ersten Versuche, das von Reichenbach entdeckte Paraffin zu oxydieren, machte 1854 Hofstädter [1]. Er, wie auch Willigk [2] im Jahre 1870, oxydierten mit Salpetersäure. Durch diesen sehr energischen Angriff ergab sich neben der Oxydation auch eine ziemlich radikale Aufspaltung der Paraffin-Moleküle, wobei als Endprodukte hauptsächlich Butter-, Valerian- und Bernsteinsäure entstanden.

Je milder die Oxydationsreagenzien wirken, desto mehr nimmt der Spaltungseffekt ab. So erhielten Gill und Meusel [3] 1868 durch Oxydation mit Chromsäure bereits merklich größere Fettsäure-Moleküle. Im gleichen Jahre machte Bolley [4] die für die weitere Entwicklung entscheidende

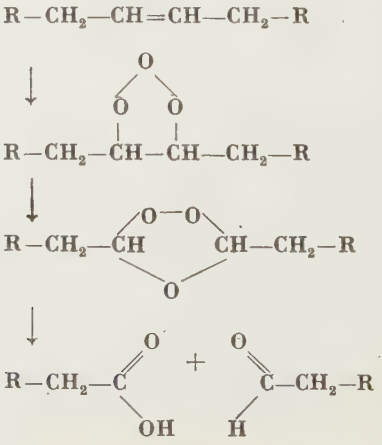
* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 16. Mai 1958.

Feststellung, daß heißes flüssiges Paraffin den Luftsauerstoff glatt absorbiert, daß also eine Oxydation des an sich ziemlich reaktionsträgen Paraffins auf diesem Wege möglich sein mußte.

Der Mechanismus des Sauerstoffangriffs auf Paraffin-Kohlenwasserstoffe ist Gegenstand eingehender Untersuchungen verschiedener Forscher gewesen und kann heute als im wesentlichen geklärt angesehen werden. Nach ASINGER [5] greift der Sauerstoff bevorzugt an tertiären Kohlenstoffatomen an. LANGENBECK und PRITZKOW [6] konnten mit ihren schönen, systematischen Arbeiten mit ziemlicher Sicherheit nachweisen, daß an normalparaffinischen Kohlenwasserstoffen der Sauerstoffangriff nicht etwa primär am endständigen Kohlenstoffatom erfolgt, sondern einwandfrei statistisch vor sich geht. Es bilden sich dabei wahrscheinlich zunächst Keton-Hydroperoxyde, die dann



durch Spaltung in Carbonsäure und Aldehyd übergehen. Die Aldehyde gehen dann relativ leicht, wenn auch nicht quantitativ, durch weitere Sauerstoffaufnahme in Carbonsäuren über. An olefinischen Bindungen geht ein analoger Oxydationsweg über die Bildung von Ozoniden und deren Spaltung. Ein Teil der Doppelbindungen gibt aber auch Anlaß zur Bildung von Oxysäuren.



Diese Theorie erklärt auch zwanglos den begrenzten Spaltungseffekt bei der technischen Paraffinoxydation. Das Einsatzparaffin umfaßt Kohlenwasserstoffe von C_{16} bis C_{28}, die sich nach JANTZEN und Mitarbeitern [7] auf Grund von analytischen Arbeiten wie folgt aufteilen:

C_{16} bis C_{19}	— — — — —	27,4	Vol. %
C_{19} „ C_{22}	— — — — —	31,0	„
C_{22} „ C_{25}	— — — — —	23,65	„
C_{25} „ C_{27}	— — — — —	11,65	„
C_{28}	— — — — —	1,65	„

Bei der technischen Oxydation ergeben sich daraus hauptsächlich Fettsäuren der in der Industrie erwünschten Kettenlängen von C_{12} bis C_{18}.

III. Eigenschaften der Einsatzparaffine

Die Eignung der Einsatzparaffine für die technische Oxydation wird in erster Linie durch ihren Gehalt an normal-paraffinischen Bindungen bestimmt. Isoparaffinische Kohlenwasserstoffe ergeben verzweigtkettige Fettsäuren, die den aus ihnen hergestellten Seifen einen unerwünschten scharfen Geruch verleihen. Dies ist für den Einsatz der Oxydate in der Schmierfettherstellung nicht von so entscheidender Bedeutung, aber doch insofern wichtig, als ein steigender Anteil an Verzweigungen eine Abnahme der Konsistenz und eine verstärkte Neigung zum Ölausbluten bei den Schmierfetten bewirkt. Das ist dann nur durch eine, aus wirtschaftlichen Gründen unerwünschte Erhöhung des Seifenanteils auszugleichen.

So sind die günstigsten Einsatzprodukte Paraffine aus der Fischer—Tropsch-Mitteldruck-Synthese, aus der Tief-Temperatur-Hydrierung (T. T. H.-Verfahren) und solche aus Braunkohle. Alle haben einen Isoparaffingehalt von nicht mehr als 10 bis 15%. Etwas weiter zurück liegen Paraffine aus der Fischer—Tropsch-Normaldruck-Synthese mit 30 bis 40% Isoparaffin-Anteil.

Man muß bei der Auswahl der Rohstoffe aber auch die wirtschaftlichen Gesichtspunkte berücksichtigen. Verstärkter Einsatz von Braunkohlenschwelprodukten bedingt unvermeidlich einen erhöhten Anfall an Grudekoks und ist deshalb unzweckmäßig. Erdölparaffine sind für das Wirtschaftsgebiet der D.D.R. Import-Produkte und scheiden aus diesen Gründen aus. T.T.H.-Paraffine fallen beim einzigen Großbetrieb dieser Art in der D.D.R., dem VEB Hydrierwerk Zeitz, nicht in ausreichender Menge an. Auch Fischer—Tropsch-Mitteldruck-Paraffine sind nicht genügend verfügbar, so daß alle Produkte der günstigsten Zusammensetzung ausscheiden.

Dagegen ist ein Fischer—Tropsch-Normaldruck-Paraffin vom VEB Synthesewerk Schwarzheide genügend und transportmäßig bequem zugänglich, so daß sich die Oxydationsanlage in Freital ausschließlich auf diesen Roh-

stoff stützt. Dieses Paraffin hat dazu den technisch großen Vorzug, daß es praktisch unmittelbar in die Oxydation eingesetzt werden kann.

Die Destillationskurven bei 1 Torr-Vakuum und die sonstigen analytischen Daten (Abb. 1), die freundlicherweise von der Firma Alpha-Seifenfabrik, R. Wehner, Freital/Sa. zur Verfügung gestellt wurden, zeigen die Anforderungen, die an das Einsatzparaffin zu stellen sind.

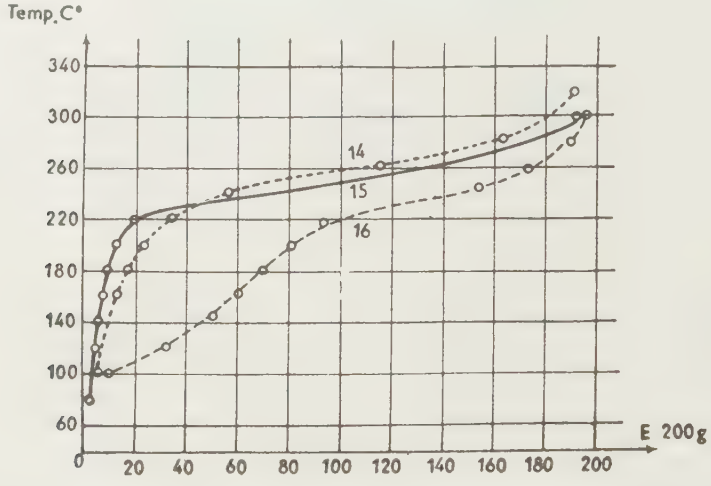


Abb. 1. Siedekurven, v. Fischer—Tropsch-Normaldruck-Paraffin, bei 1 Torr

Lfd. Nr.	14	15	16
Erstarrungspunkt, °C	59	59,5	50,5
Anilinpunkt, °C	124	124	108
Dichte bei 70 °C, g/ml	0,777	0,773	0,760
Jodzahl nach KAUFMANN	0,338	0,446	0,6
Normalparaffin als Harnstoffprodukt bestimmt, %	63	63	64

Nach den vorläufigen Feststellungen soll das einzusetzende Paraffin neben der Forderung einer möglichst hellen Farbe etwa den folgenden Lieferbedingungen entsprechen:

Siedeverhalten (bei 1 Torr):
bis 140° C — nicht mehr als 5% Destillat
bis 180° C — nicht mehr als 10% Destillat
Erstarrungspunkt: zwischen 55 und 65° C
Jodzahl (nach Kaufmann): nicht über 0,5
Normal-Paraffine: mindestens 60%
(Bestimmung als Harnstoff-Addukt)

Eine endgültige Festlegung kann jedoch erst nach Abschluß noch laufender Versuche getroffen werden.

IV. Die Oxydation

Die Oxydation des Paraffins wird tunlichst bei möglichst niedriger Temperatur durchgeführt, am günstigsten in dem Intervall zwischen 105 und 120° C. Nur die Starttemperatur wird zum schnelleren Anspringen der Reaktion auf bis zu 140° C gesteigert. Aber, sowie das Einsetzen der Oxydationsreaktionen — z. B. an Wasserbildung im Kondensator — erkennbar wird, muß sofort der Heizdampf abgestellt und durch Kühlung die Temperatur auf 110 bis 115° C herabgedrückt werden. Mit zunehmendem Oxydationsgrad nehmen auch unerwünschte Nebenreaktionen, die zu Oxysäuren und niedrigmolekularen Fettsäuren führen, zu. Man oxydiert deshalb zweckmäßig nicht bis zur restlosen Beendigung der Reaktion, sondern nur bis zu einem Fettsäuregehalt des Reaktionsproduktes zwischen 30 und 50% und trennt, falls notwendig, in einer zweiten Stufe in Fettsäuren und Unverseifbares.

Unter den beschriebenen Reaktionsbedingungen verläuft der Prozeß aber so langsam, daß er technisch unbrauchbar ist. Man muß ihn katalytisch beschleunigen. Über den Einfluß verschiedener Katalysatoren auf die Fettsäurebildung bei der Paraffin-Oxydation verdanken wir PARDUHN und KUCHINKA [8] einen sehr umfassenden Bericht.

Mischungen aus Natrium- und Mangan-Stearaten oder aus Natrium- und Blei-Stearaten beeinflussen den Oxydationsvorgang in Richtung auf die erwünschte Fettsäurebildung, begünstigen aber auch die Bildung unerwünschter Nebenprodukte. In der technischen Praxis hat sich das Kaliumpermanganat am besten bewährt. Es steht zwar in seiner Aktivität in Richtung Fettsäure hinter den vorerwähnten zurück, verhindert aber andererseits am besten unerwünschte Nebenreaktionen. Außerdem ist es billiger. Es wird in gesättigter, wässeriger Lösung in Mengen bis zu 0,3% zugesetzt.

Druck begünstigt die Reaktionsgeschwindigkeit. Für den gleichen Umsatz benötigt man z. B. bei 15 atü 8 Stunden, während man bei 60 atü dasselbe schon in 2 Stunden erreicht. Allgemein wird aber drucklos gearbeitet. Je Tonne Paraffin und Stunde wird eine Luftmenge von ungefähr 40 bis 60 m^3 benötigt. Je größer das Reaktionsgefäß ist, desto geringer wird der Luftbedarf. Zweckmäßig soll die einzublasende Luft einen geringen Feuchtigkeitsgehalt haben.

Kupfer behindert die Oxydation beträchtlich. Die verwendeten Werkstoffe dürfen deshalb auch kein Kupfer als Legierungsbestandteil enthalten. Die Reaktoren werden meist aus säurebeständigem Stahl oder aus kupferfreiem Aluminium gebaut. Ihre Dimensionen schwanken zwischen einem Durchmesser von 1 bis 2,5 m und einer Höhe von 8 bis 12 m.

Abb. 2. Oxydationsanlage der Firma Alpha—Seifenfabrik, R. Wehner G. m. b. H. in Freital/Sachsen
Von links nach rechts: Vorwärmer, Oxydator, Kondensator

Als Beispiel zeigt Abb. 2 die Anlage in Freital/Sa.

Wenn auch das Fischer—Tropsch-Normaldruck-Paraffin grundsätzlich unmittelbar in die Oxydation eingesetzt werden kann, so hat es sich doch in der Praxis bewährt, vor dem Einsatz eine Reihe störender Inhaltsstoffe durch Wasserdampfwäsche zu entfernen. Auf gleiche Weise beseitigt man nach der

Oxydation und destillativem Entfernen niedrig siedender Bestandteile, die gebildeten Manganseifen.

Die Chargen für anoxydiertes Paraffin werden entweder bis zur Säurezahl 100 gefahren oder bereits bei SZ 50 abgestoppt. Beides hat Vorzüge und Nachteile. Bei SZ 100 ist der Anteil an Fettsäuren, aber auch an unerwünschten Nebenprodukten höher, wogegen SZ 50 weniger Fettsäuren, aber auch weniger schädliche Nebenprodukte enthält.

Die analytischen Kenndaten der anoxydierten Paraffine sind z. B.:

	SZ 50	SZ 100
Neutralisationszahl:	53,8	106
Verseifungszahl:	85,6	172
Dichte bei 70° C:	0,819 g/ml	8,857 g/ml
Erstarrungspunkt:	55,5° C	53,5° C
Unverseifbares:	57,9%	49,1%
Fettsäuren:	33,2%	43,5%
Jodzahl (n. KAUFMANN):	1,98	1,08

Der Jodzahl als Maß für den Gehalt an Doppelbindungen kommt bei der Beurteilung der anoxydierten Paraffine insofern besondere Bedeutung zu, als mit ihrer Zunahme — analog dem Gehalt an Verzweigungen — eine Abnahme der Konsistenz und eine verstärkte Neigung zum Ölausbluten bei den hiermit hergestellten Schmierfetten Hand in Hand geht. In merklich störender Menge treten sie allerdings nur bei fehlerhafter Durchführung der Synthese und der Oxydation auf. Diese Abhängigkeit konnte durch nicht veröffentlichte Untersuchungen des Verfassers nachgewiesen werden. Für die interessante Tatsache, daß bei der Oxydation bis zu SZ 50 eine Erhöhung der Jodzahl auftritt, die dann wieder abnimmt, kann bis jetzt noch keine stichhaltige Erklärung gegeben werden.

V. Schmierfette aus anoxydierten Paraffinen

Wenn man anoxydierte Paraffine der beschriebenen Typen als Verseifungsbasis für Schmierfette einsetzt, dann muß berücksichtigt werden, daß sie wesentliche Mengen an Unverseifbarem enthalten. Entsprechend muß der in die Rezeptur eingehende Prozentsatz erhöht werden. Es hat sich dabei als zweckmäßig erwiesen, die Verseifung nicht ausschließlich auf diesen Rohstoff abzustellen.

Nach den bisher vorliegenden Erfahrungen sind sowohl bei der Verseifung mit Natronlauge als auch mit Kalkmilch gute Ergebnisse erzielt worden, so daß auch bei den weiteren Versuchen mit anderen Seifenkationen, wie Lithium, Aluminium u. a. m. keine ernsthaften Schwierigkeiten erwartet zu werden brauchen.

Welcher der beiden beschriebenen Sorten anoxydiertes Paraffin als Verseifungsbasis für Schmierfette der Vorzug zu geben ist, darüber sind die

Ansichten noch geteilt. Nach den Erfahrungen des Verfassers im Laufe der letzten 10 Jahre sind mit SZ 50 die besseren Ergebnisse zu erzielen.

Schmierfette auf der Verseifungsbasis anoxydiertes Paraffin zeigen als besondere Eigentümlichkeit eine stark ausgeprägte Thixotropie, die zu beträchtlichen Streuungen bei der Bestimmung des Fließ- und Tropfpunktes führt. Die Werte der Ruhepenetration liegen durchweg niedriger als bei anderen

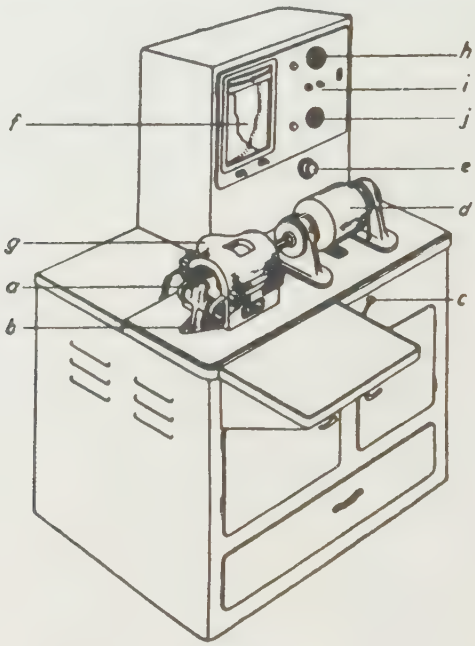


Abb. 3. Kugelfischer-Fettprüfmaschine nach Prof. G. SPENGLER
a Gehäuse für Prüflager, *b* Belastungshebel, *c* Entlastungshebel, *d* Pendelmotor, *e* Heizregler, *f* Schreiber, *g* Stroboskop; Beleuchtung, *h* Hauptschalter, *i* Motorschalter, *j* Heizungsschalter

Schmierfett-Typen, während sich die Walkpenetrationswerte kaum unterscheiden.

Es fällt weiter auf, daß die Oxydat-Schmierfette bei sachgemäßer Herstellung eine gute Stabilität gegen Ausblutungserscheinungen zeigen. Dies könnte vielleicht damit erklärt werden, daß die Anteile an Unverseifbarem, die zwangsläufig mit in das Schmierfett eingehen, in der Art von Ceresinen homogenisierend und ölbindend wirken.

Vor einiger Zeit ergab sich die Gelegenheit, ein Heiß- bzw. Wälzlagerfett dieses Typs im Forschungsinstitut für Mineralöle und Teere an der Technischen Hochschule München durch dankenswertes Entgegenkommen von Herrn Professor SPENGLER in der Kugelfischer—Spengler-Maschine (Abb. 3 und 4) zu

prüfen. Die Prüfdiagramme ergaben eine durchaus gute Beurteilung des Fettes. Gestützt auf dies positive Resultat unterliegt ein Schmierfett dieses Typs einer ausgedehnten Praxiserprobung, um die bisherigen günstigen Beobachtungen zu erhärten.

Ein besonderer Verwendungszweck, bei dem sich ein Oxydatschmierfett bewährt hat, ist die Präparierung der Gleitbahnen bei Stapelläufen von Schiffen. Hiermit sind seit 1949 auf den Werften der mecklenburgischen Ostseeküste so gute Erfahrungen gemacht worden, daß hierfür ein Wirtschaftspatent

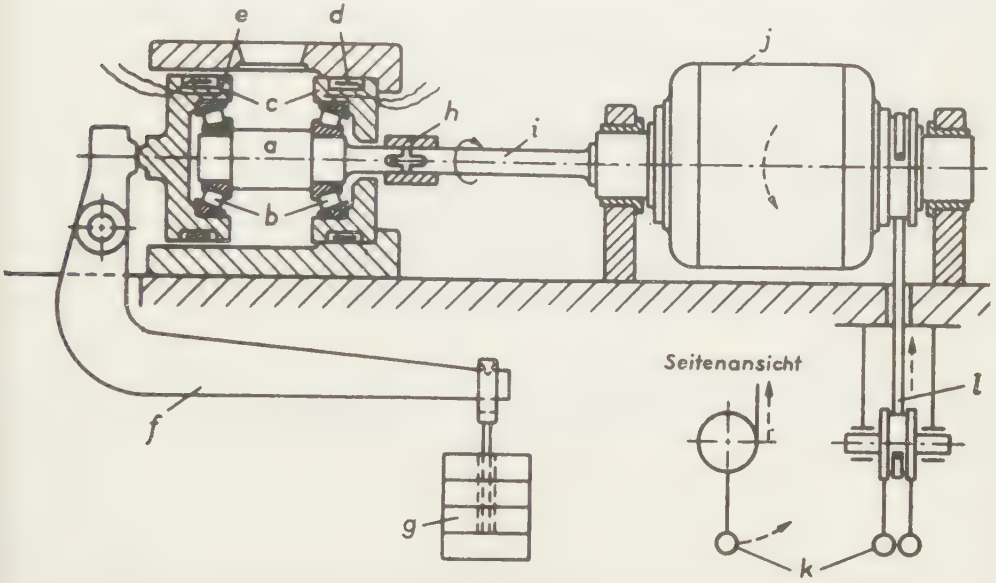


Abb. 4. Schemabild der Kugelfischer-Fettprüfmaschine nach Prof. G. SPENGLER

der D. D. R. erteilt wurde. Patentanmeldungen in anderen Ländern sind vorgenommen.

Unsere Versuchsarbeiten dienen dem Ziel zu beweisen, daß es unter Verwendung von anoxydierten Paraffinen durchaus möglich ist, technische Schmierfette herzustellen, die allen Anforderungen der modernen Schmiertechnik zu genügen vermögen. Es ist dabei für das mitteldeutsche Wirtschaftsgebiet von Bedeutung, daß ausschließlich Syntheseprodukte aus Braunkohle verwendet werden, zumal auch das Öl aus der Tieftemperatur-Hydrierung (Werk Zeitz) stammt.

Der Firma Alpha-Seifenfabrik, Freital und der Firma Drufex, Werdau ist für bereitwillige Überlassung von Material zu danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Die Oxydation hochmolekularer Paraffin-Kohlenwasserstoffe durch den Luftsauerstoff hat in der modernen chemischen Technik große Bedeutung. Sie verläuft über peroxydische Zwischenstufen. Für die technische Durchführung der Oxydation ist ein hoher Gehalt an normal-paraffinischen Bindungen am günstigsten. — Die Oxydation von Fischer—Tropsch-Normaldruck-Paraffinen, die am wirtschaftlich günstigsten verfügbar sind, ergibt bei richtiger Durchführung ohne eine Trennung des Reaktionsproduktes in Fettsäuren und Unverseifbares für die Schmierfettherstellung gut geeignete sogenannte »anoxydierte Paraffine«. Diese Schmierfette genügen bei sachgemäßer Herstellung allen in der modernen Schmiertechnik zu stellenden Anforderungen. Sie haben sich auch bei der Präparierung der Gleitbahnen für Stapelläufe von Schiffen bewährt.

LITERATUR

1. P. G. Hofstädter: Ann. **91**, 326 (1854).
2. E. Willigk: Ber. **3**, 138 (1870).
3. C. H. Gill, E. Meusel: J. chem. Soc. **6**, 466 (1868).
4. Bolley: Z. f. Chemie **4**, 500 (1868).
5. F. Asinger: Chemie und Technologie der Paraffinkohlenwasserstoffe (Akademie-Verlag, Berlin) 1956, S. 493.
6. W. Langenbeck, W. Pritzkow: Chem. Techn. **2**, 116 (1950); **4**, 391 (1952).
7. E. Jantzen u. a.: Fette und Seifen **45**, 388 (1938).
8. H. Parduhn, R. Kuchinka: Erdöl und Kohle **3**, 109 (1950).
9. G. Spengler, W. Kullmann, G. Lohmann: Erdöl und Kohle **7**, 636 (1954).

OXIDIZED PARAFFIN PRODUCTS OF TECHNICAL GRADE AND THEIR APPLICATION IN THE PREPARATION OF LUBRICANT FATS

W. S. SCHEEL

(Rostock, D. D. R.)

Summary

Experimental evidences proved that, on using oxidized paraffins, technical lubricant fats can be prepared which in every respect comply with the requirements of modern lubricating techniques. It is of particular importance that the initial substances are exclusively synthetic products originating from brown coal.

ТЕХНИЧЕСКИЕ ПРОДУКТЫ ОКИСЛЕННЫХ ПАРАФИНЫХ И ИХ ПРИМЕНЕНИЕ В ПОЛУЧЕНИИ СМАЗОЧНЫХ МАСЕЛ

В. С. ШЕЛ

(Г. Роштоκ, Германская Демократическая Республика)

Резюме

Автор экспериментальными данными подтверждает, что в случае использования окисленных парафинов можно получить технические смазочные масла, которые во всех отношениях соответствуют требованиям современной смазочной техники. Особое значение имеет то обстоятельство, что исходным материалом являются исключительно только синтетические продукты, происходящие из бурого угля.

Dr. Ing. Wilhelm-Sibrand Scheel; Neubrandenburgerstraße 2, Rostock.

SEKTION FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

PHYSICAL CHEMISTRY SECTION

SECTION DE CHIMIE PHYSIQUE

СЕКЦИЯ ФИЗИЧЕСКОЙ ХИМИИ

DIRECT PREPARATION OF ALCOHOLS FROM OLEFINS, CARBON MONOXIDE AND HYDROGEN, III.*

ON THE UNIFORM INTERPRETATION OF THE REACTIONS TAKING PLACE UNDER THE CONDITIONS OF THE HYDRO-OXYMETHYLATION PROCESS (MODIFIED OXO-SYNTHESIS)

M. Almási, L. Szabó, A. Brenman and T. Bota

(Laboratory of Organic Chemistry, Bolyai University, Cluj, and Department for Organic Chemistry, Research Institute for Chemistry (ICECHIM), București)

Received June 21, 1958**

In our two preceding communications [1, 2] we reported on the results attained in our studies into the direct synthesis of alcohols, the hydro-oxymethylation process. The mechanism of the reactions taking place under the conditions of this process represents a problem often discussed in the literature of the last decade. Although several summarizing communications were recently published on this theme, no uniform opinion appears to have been formed yet [3, 4, 5].

In this communication we desire to present a report on the state of the theory of the "oxo"-reaction and an interpretation of the formation of catalyst and of the mechanism of reaction quite in accordance with the data of literature and with the experimental results obtained by us.

Mechanism of the hydroformylation reaction

In connection with the mechanism of the oxo-reaction, the following reaction mechanism was suggested in 1942 by Natta and co-workers [6]:

$$Co + xCO \rightarrow Co(CO)_x$$

$$Co(CO)_x + CH_2 = CH_2 \rightarrow Co(CO)_{x-1} + CH_2 = CH_2 \cdot CO$$

$$CH_2 = CH_2 \cdot CO + H_2 \rightarrow CH_3 - CH_2 - CHO$$

i. e. it was presumed that carbon monoxide is adsorbed by the surface of metallic cobalt of fine dispersion (the oxo-synthesis was carried out earlier in the presence of cobalt catalyst on carrier) without taking into consideration that cobalt carbonyls of well-defined composition form.

* Part II: Revista de Chimie **10**, 533 (1958).

** Presented at the Jubilee Conference of the Society of Hungarian Chemists, Budapest, May 16, 1958

ADKINS and KRSEK [7], in turn, presented in 1948 the following mechanism for the hydroformylation reaction:

$$2\ Co + 8\ CO \xrightarrow{150\ °C} Co_2(CO)_8$$

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2\ Co(CO)_3COH$$

$$4\ Co(CO)_3COH + 4\ CH_2 = CH_2 \xrightarrow{H_2} 4\ CH_3 - CH_2 - CHO + [Co(CO)_3]_4$$

$$[Co(CO)_3]_4 + 4\ CO \rightleftharpoons 2\ Co_2(CO)_8$$

This mechanism seems to be confirmed by EWENS and LISTER [8] who are of the opinion that the hydrogen atom of cobalt hydrocarbonyl ($HCo(CO)_4$) is probably linked to one of the oxygen atoms.

KLOPPER [9] accepts a reaction mechanism resembling to that suggested by ADKINS and KRSEK.

REPPE [10], on extending to olefins his earlier mechanism suggested originally for the reactions of acetylene and carbon monoxide, presumes the formation of an intermediate with a cyclopropanone ring which latter, when reacting with a molecule of hydrogen, water or alcohol, affords the corresponding aldehyde, acid or ester:

$$H_2C{=}CH_2 + CO \rightarrow \underset{\diagdown\ \diagup}{H_2C - CH_2} \quad \underset{\diagdown\ \diagup}{H_2C - CH_2} \qquad + HR \rightarrow CH_3{-}CH_2{-}\overset{\overset{O}{\|}}{C}{-}R$$
$$\qquad\qquad\qquad\quad \overset{\overset{O}{\|}}{C} \qquad\quad \overset{\overset{O}{\|}}{C}$$

where R=H, OH or OR′.

On investigating the kinetics of the oxo-reaction, NATTA and co-workers found [11] that applying catalytic quantities of dicobalt-octacarbonyl [$Co_2(CO)_8$], in isochronic experiments (of identical duration = 60 minutes) at given temperature (110° C) there exists an optimum value of the partial pressure of carbon monoxide (p_{CO} = 10 atm.) under which a maximum yield of aldehyde is obtained. Further, it is pointed out that the reaction is of first order, with respect to olefin the rate of reaction being directly in proportion to the concentration of dicobalt-octacarbonyl. On the basis of the above data, several alternative mechanisms were suggested by NATTA and co-workers for the reaction. Accepting dicobalt-octacarbonyl as catalyst in the reaction, they presume that one of the CO groups of the catalyst can be replaced by olefin:

$$Co_2(CO)_8 + C_6H_{10} \rightleftharpoons \underset{\text{“A”}}{[Co_2(CO)_7 \cdot C_6H_{10}]} + CO \qquad (1)$$

then the product reacts with hydrogen

$$2[Co_2(CO)_7 \cdot C_6H_{10}] + 2\ H_2 \rightarrow 2\ C_6H_{11}CHO + [Co(CO)_3]_4$$

and the catalyst reconverts

$$[Co(CO)_3]_4 + 4\,CO \rightarrow 2\,Co_2(CO)_8 \qquad (2)$$

By this mechanism, it was attempted to interpret the maximum yield observed at a given value of p_{CO} by assuming that the rise of p_{CO} promotes the recovery of catalyst according to eq. (2), suppressing simultaneously the formation of complex "A", *i. e.* the first phase of aldehyde formation (1). Another alternative mechanism is as follows :

$$[Co(CO)_3]_4 \rightleftharpoons 2[Co(CO)_3]_2$$

$$[Co(CO)_3]_2 + C_6H_{10} + CO \rightleftharpoons [Co_2(CO)_7 \cdot C_6H_{10}]$$

$$[Co_2(CO)_7 \cdot C_6H_{10}] \xrightarrow{CO} C_6H_{10} + Co_2(CO)_8$$

$$[Co_2(CO)_7 \cdot C_6H_{10}] \xrightarrow{H_2} [Co(CO)_3]_2 + C_6H_{11}CHO$$

On presuming that also $HCo(CO)_4$ may act as catalyst and that an equilibrium exists between the various types of cobalt carbonyl

$$[Co(CO)_3]_4 \overset{CO}{\rightleftharpoons} Co_2(CO)_8 \overset{H_2}{\rightleftharpoons} 2\,HCo(CO)_4$$

the following alternative mechanisms of reaction are suggested also by NATTA and co-workers [12].

$$[Co(CO)_3]_4 \rightleftharpoons 2[Co(CO)_3]_2$$

$$[Co(CO)_3]_2 + C_6H_{10} + CO \rightleftharpoons [Co_2(CO)_7 \cdot C_6H_{10}]$$

$$[Co_2(CO)_7 \cdot C_6H_{10}] + 2\,HCo(CO)_4 \rightarrow C_6H_{11}CHO + Co_2(CO)_8 + [Co(CO)_3]_2$$

or

$$HCo(CO)_4 + C_6H_{10} \rightleftharpoons [HCo(CO)_3 \cdot C_6H_{10}] + CO$$

$$[HCo(CO)_3 \cdot C_6H_{10}] + HCo(CO)_4 \rightarrow C_6H_{11}CHO + [Co(CO)_3]_2$$

In each of these mechanisms one of the CO groups of cobalt carbonyl acting as catalyst is replaced by olefin. In this way, a metal-carbon bond forms which cannot reasonably explain the formation of carbon-carbon bond by necessity occurring in the course of aldehyde synthesis.

MARTIN [13] obtains experimental results identical to those of NATTA and co-workers, and suggests a reaction mechanism with only slight deviations :

$$Co_2(CO)_8 + C_8H_{16} \rightarrow Co_2(CO)_7 \cdot C_8H_{16} + CO$$

$$Co_2(CO)_7 \cdot C_8H_{16} + CO \rightarrow Co_2(CO)_8 + C_8H_{16}$$

$$Co_2(CO)_7 \cdot C_8H_{16} + H_2 \rightarrow Co_2(CO)_6 + C_8H_{17}{-}C\begin{matrix}O\\H\end{matrix}$$

$$Co_2(CO)_6 + 2\,CO \rightleftharpoons Co_2(CO)_8$$

On the basis of a successful isolation of the addition product of $HCo(CO)_4$ and olefins, ROELEN [5] in 1951 suggested the reaction mechanism

$$\begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C{=}CH_2 + HCo(CO)_4 \rightleftharpoons \begin{matrix} R \\ R \end{matrix}\!\!>\!C(H)-\overset{\oplus}{C}H_2\,[Co(CO)_4]^-$$

$$(R_2CH-CH_2)^{(+)}\,[Co(CO)]_4^{(-)} \longrightarrow [R_2-CH-CH_2-CO]^{(+)}\,Co(CO)_3]^{(-)}$$

$$[R_2CH-CH_2-CO]^{(+)}[Co(CO)_3]^{(-)} + H_2 \xrightarrow{CO} R-CH_2-CH_2-CHO + HCo(CO)_4$$

The existence of the addition product was also reported by HOOG [5]. In our opinion, however, the existence of the second and third steps of this series of reactions does not appear probable, either, since, on one hand, it is not probable that $Co(CO)_3^-$ anions actually exist, and, on the other hand, it does not seem possible that hydrogenation can be carried out by molecular hydrogen.

A great number of arguments exist in favour of the essential role played in the oxo-reaction by $HCo(CO)_4$. To confirm this opinion, ROELEN and others [15, 16, 17] emphasize that the reaction is not catalyzed by nickel carbonyl ($Ni(CO)_4$) which compound is known to form no hydrocarbonyl whereas the reaction is catalyzed by iron which forms hydrocarbonyl. The reaction mechanism suggested by ADKINS [7] is also based on the presumption that $HCo(CO)_4$ is the catalyst of the reaction. Similarly, $HCo(CO)_4$ acts as catalyst in the mechanisms suggested by NATTA and ERCOLI [18], playing a role as the agent forming free radical or proton donor. KEULEMAN, in turn, is of the opinion [19] that $HCo(CO)_4$ as a strong acid may have catalytic effects.

This observation is confirmed as well by the fact that the oxo-reaction cannot be catalyzed by $CoNO(CO)_3$, since this compound, due to its saturated electron shell, is unable to form anions.

It was shown by WENDER and associates [20] that pinacolone converts into pinacoline under the conditions of the oxo-reaction. It is known that the rearrangement into pinacoline is only catalyzed by acids. Under the given conditions, actually $HCo(CO)_4$ is the sole acid capable of catalyzing the rearrangement.

Finally, WENDER and co-workers succeeded in 1953 to obtain aldehyde [21] by reacting $HCo(CO)_4$ and olefin at low temperature under atmospheric pressure.

On reacting cyclohexene at room temperature with stoichiometric quantities of $Co_2(CO)_8$, PINO, and co-workers pointed out [14] that the formation of aldehydes starts only at a given value of p_{H2}, at which the equilibrium

$$Co_2(CO)_8 + H_2 \rightleftharpoons 2\,HCo(CO)_4 \qquad (3)$$

shifts in favour of $HCo(CO)_4$. The course of this reaction is presumed to be

$$4\ R{-}CH{=}CH_2 + 8\ HCo(CO)_4 \rightarrow 4\ R{-}CH_2{-}CH_2{-}CHO + [Co(CO)_3]_4 + 2\ Co_2(CO)_8$$

It was proved by the mentioned authors that in the case of stoichiometric synthesis, the quantity of aldehyde formed within identical experimental periods is reduced even by minute amounts of carbon monoxide.

Table I

p_{H_2}	p_{CO}	Quantity of aldehyde formed after 6 hours, moles
188	0	0,0175
188	0,6	0,0147

The amount of $HCo(CO)_4$ formed depends on p_{H_2}:

Table II

$Co_2(CO)_8$	Toluene	p_{H_2}	$HCo(CO)_4$ millimoles
48	40	188	5,3
48	40	145	4,03
48	40	70	3,3

depending as well on p_{CO}:

Table III

$Co_2(CO)_8$	Toluene	p_{H_2}	p_{CO}	Quantity of $HCo(CO)_4$ formed	
				after 2 hours	after 40 hours
				millimoles	
48	40	188	0	5,3	5,3
48	40	185	1,87	3,4	—
48	40	196	4,13	1,5	5

In order to interpret the obtained values, the authors presume that $HCo(CO)_4$ forms from the cobalt carbonyl in equilibrium with $Co_2(CO)_8$, containing slightly less carbon monoxide

$$2\ Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons [Co_2(CO)_7]_2 + 2\ CO \qquad (4)$$

As the equilibrium (4) is a function of p_{CO}, the previously mentioned presumption appears to be suitable for explaining why raising amounts of p_{CO} inhibit the formation of aldehyde.

We are of the opinion that the probability of existence of a carbonyl corresponding to the formula $Co_2(CO)_7$ is extremely low.

A new hypothesis for the formation of $HCo(CO)_4$

Let us presume that equilibrium reaction (3) is a heterogeneous catalytic process which takes place on the walls of the vessel or on the surface of metallic cobalt present. The presence of catalyst poisons retards the formation of equilibrium (3). When carbon monoxide is present, it covers the walls of the vessel acting as catalyst or covers the metallic cobalt surface, thus decreasing the rate of formation of $HCo(CO)_4$, with the consequence that the concentration of catalyst diminishes and the rate of reaction becomes lower. From a thermodynamical point of view, the CO-cover on the metallic catalyst does not act on the reaction of aldehyde formation, however, the formation of equilibrium will be retarded from a kinetical point of view. In our opinion, the experimental results obtained by PINO and co-workers can be explained in this way.

The application of higher p_{CO} leads to a stronger poisoning of the metallic catalyst, inhibiting the adsorption of H_2, and in accordance with observation, the formation of equilibrium (3) too, which appears to confirm the validity of our presumption as well.

It is known from literature [22] that the formation of equilibrium (3) is catalyzed by certain metals. The fact that the reaction leading to the formation of aldehydes is actually promoted by nickel [23] or copper [24], also points to the essential role of equilibrium (3) in the mechanism and kinetics of the reaction. This fact repeatedly proves that $HCo(CO)_4$ acts as catalyst in the hydroformylation reaction (and in other reactions progressing parallel to it), as hydrogen does not participate in the formation of other cobalt carbonyls, presuming that one of them would perhaps act as catalyst in the reaction.

An argument similar to the former is the observation of NATTA and ERCOLI [25] who, on investigating the activity of various catalysts under the conditions of the oxo-reaction, found that at an identical content of metallic cobalt, the course of the reaction is slow with Raney cobalt, quicker with $Co_2(CO)_8$ and the quickest in the combined presence of $Co_2(CO)_8$ and Raney cobalt. A patent granted in 1953 [26] states as well that the reaction is quicker in the presence of cobalt of finer dispersion.

Our presumption is further supported by another paper of NATTA and co-workers [27] where it is shown that at temperatures slightly over those of

the oxo-reaction, reactions connected with "hydrogen transfer" take place between olefins, $Co_2(CO)_8$ and alcohol. The following reactions are possible

$$C_6H_{10} + CO + CH_3—CHOH—CH_3 \rightarrow C_6H_{11}CHO + CH_3—CO—CH_3$$

$$C_6H_{10} + CO + CH_3—CHOH—CH_3 \rightarrow C_6H_{11}COOC_3H_7$$

$$2\,C_6H_{10} + CO + CH_3—CHOH—CH_3 \rightarrow C_6H_{11}—CO—C_6H_{11} + CH_3—CO—CH_3$$

$$C_6H_{10} + 2\,CO + CH_3—CHOH—CH_3 \rightarrow C_6H_{11}CH_2OH + 2\,CH_3—CO—CH_3$$

According to our presumption, under the given conditions the following equilibrium takes place between isopropylalcohol and acetone

$$CH_3—CHOH—CH_3 \rightleftharpoons H_2 + CH_3—CO—CH_3 \qquad (5)$$

catalyzed both by the walls of the autoclave and the metallic cobalt presen (Raney cobalt was applied). By the reaction of the formed hydrogen with $Co_2(CO)_8$, $HCo(CO)_4$ was produced which latter catalyzes the consecutive reactions. Our presumption is based on the paper of SABATIER [28] who proved the reversibility of reaction (5). Later, with the use of metallic catalysts, the equilibrium constant of this reaction between 105 and 275° C was determined [29].

With a view to the afore mentioned, the rates of reaction are reduced in the case of a "stoichiometric" synthesis even by traces of carbon monoxide. Conditions are different, however, in the "catalytic" process where the formation of $HCo(CO)_4$ is a complicated function of temperature, p_{CO} and p_{H2}.

In order to secure the progress of the reaction, a given concentration of $Co_2(CO)_8$ must be maintained. This concentration is at any temperature the function of p_{CO} [30]. At the same time, the rise of p_{CO} inhibits the formation of $HCo(CO)_4$ by retarding the setting in of equilibrium [3]. In the stability domain of $Co_2(CO)_8$, the formation of carbonyls is encouraged by raising temperatures, by promoting the chemisorption of carbon monoxide on the surface of metal. Similarly, the formation of $HCo(CO)_4$ is encouraged by reducing the physical adsorption of carbon monoxide on the catalyzing surface and promoting the chemisorption of hydrogen.

The optimum p_{CO} obtained in the experiments of NATTA and co-workers [11] and in our experiments as well [1, 2] as a function of temperature can thus be explained by considering that at a given temperature a certain value of p_{CO} is required to secure the corresponding concentration of $Co_2(CO)_8$, whilst the presence of quantities over this value kinetically inhibit the formation of $HCo(CO)_4$.

The presumption that the formation of $HCo(CO)_4$ is a heterogeneous catalytic process, is apparently in contradiction to the rule so far generally accepted which considers hydroformylation to be a homogeneous catalytic reaction. The observation that sulphur-containing compounds do not interfere

with either hydroformylation or the reduction of aldehydes into alcohols [31], may serve as a decisive argument in this matter. Considering, however, that metal sulphides convert extremely readily into carbonyls [32], it can be accepted that not too great amounts of sulphur compounds cannot be dangerous catalyst poisons.

Mechanism of reactions proceeding parallel to each other

Quite a lot of other reactions take place under the conditions of the hydroformylation reaction or under conditions very similar to those. By raising the temperature from 110—130° (the temperature of the hydroformylation reaction) to 180—190°, it can be secured that the formed aldehydes be reduced to the corresponding alcohols [3, 33].

It was proved by WENDER and co-workers [34] that the rates of the reactions of formation of alcohol homologues and of the reduction of alcohols to hydrocarbons proceeding parallel to each other, depend in the case of substituted benzylalcohols on the nature of substituent.

Table IV

Substituent	Time minutes	Temperature, °C	Relative rates of reaction
p-methoxy	6	92	$1 \cdot 10^4$
p-methyl	44	166	$2 \cdot 10^2$
m-methyl	67	188	$5 \cdot 10^1$
p-tert. butyl	67	188	$5 \cdot 10^1$
hydrogen	82	190	1
p-chlor	109	190	0,8
p-carbethoxy	231	190	0,4
m-methoxy.....	254	190	0,3
m-trifluoromethyl	10 000	190	0,01

It appears from the data of Table IV that the combined rates of parallel reactions decrease in the case of substituted benzylalcohols in the given order. (It must be noted that the sequence given by the mentioned author is different from that of HAMMETT [35] cited by the author, in that the tert. butyl group should precede the p-methyl group.)

From the fact that the presence of groups promoting the formation of carbonium ions raises the rates of both reactions proceeding parallel to each other, and that the rate of reduction of benzhydrol to diphenylmethane decreases (provided the nature of solvent does not encourage ionization) [3],

the authors draw the conclusion that carbonium ions form in the first step of these reaction, this formation being promoted by the strong acidic nature of $HCo(CO)_4$:

$$[CO(CO)_4]_2 + H_2 \rightleftharpoons 2\,HCO(CO)_4$$

$$(C_6H_5)_2CHOH + HCo(CO)_4 \rightleftharpoons (C_6H_5)_2CHOH_2^+ + Co(CO)_4^-$$

$$(C_6H_5)_2CHOH_2^+ \rightleftharpoons (C_6H_5)_2CH^+ + H_2O$$

The existence of the equilibrium

$$(C_6H_5)_2CH^+ + Co(CO)_4^- \rightleftharpoons (C_6H_5)_2CH{-}Co(CO)_4$$

is postulated by the authors, presuming that the next phase of reaction consists in a homolytical decomposition

$$(C_6H_5)_2CH{-}Co(CO)_4 + HCo(CO)_4 \rightarrow (C_6H_5)_2CH_2 + Co_2(CO)_8$$

According to an alternative mechanism suggested by the authors, the formed carbonium ions would be reduced by $Co(CO)_4^-$ anions of electron-donor nature

$$(C_6H_5)_2CH^+ + 1\,e \rightarrow (C_6H_5)CH\cdot$$

Thus, the ion-radical reaction mechanism is taking place in the opinion of the authors as follows:

$$(C_6H_5)_2CH^+ + Co(CO)_4^- \rightarrow C_6H_5)_2CH\cdot + Co(CO)_4^{\cdot}$$

$$(C_6H_5)_2CH\cdot + HCo(CO)_4 \rightarrow (C_6H_5)_2\,CH_2 + \cdot Co(CO)_4$$

$$2\cdot Co(CO)_4 \rightarrow Co_2(CO)_8$$

$$(C_6H_5)_2CH^+ + Co(CO)_4^- + HCo(Co)_4 \rightarrow (C_6H_5)_2CH_2 + Co_2(CO)_8$$

As regards the reduction of aldehydes to alcohols, ORCHIN [3] suggests the mechanism

$$R{-}CH_2{-}CHO + HCo(CO)_4 \rightleftharpoons R{-}CH_2{-}CHOH{-}Co(CO)_4$$

$$R{-}CH_2{-}CHOH{-}Co(CO)_4 \rightleftharpoons R{-}CH_2{-}CHOH^+ + Co(CO)_4^-$$

$$R{-}CH_2{-}CHOH{-}Co(CO)_4 + HCo(CO)_4 \rightarrow R{-}CH_2{-}CH_2OH + Co_2(CO)_8$$

Accordingly, an addition of $HCo(CO)_4$ to the carbonyl group takes place, then the formed adduct, on reacting with another molecule of $HCo(CO)_4$, affords the corresponding alcohol developed by the reduction of aldehyde.

With respect to the formation of alcohol homologues, the mentioned authors postulate [36] that they form through the corresponding aldehydic intermediate

$$(C_6H_5)_2CHOH \rightarrow (C_6H_5)_2CH{-}CHO \rightarrow (C_6H_5)_2CH{-}CH_2OH$$

Attempts, however, to confirm this mechanism did not yield unequivocal results.

On the uniform interpretation of the reactions taking place under the conditions of the hydro-oxymethylation process

We discard the mechanism presumed by WENDER and co-workers [31] where $HCo(CO)_4$ acts as a source of $H^{\cdot}$ radicals. Namely, in this case also the dimers and polymers of the initial substances should be present among the reaction products. This was, however, never the case in the experiments. The ion-radical mechanism suggested by ORCHIN [3] for the reduction of alcohols to hydrocarbons, must be refused for similar reasons. The argumentation of ORCHIN, by mentioning CONANT and CHOW [37] who reduced the carbonium ion of triphenylmethane to diphenylmethane radical with the use of Ti^{2+} ions, cannot be accepted. Namely, CONANT and co-workers

[38], when carrying out the reduction of benzhydrole, the substance applied by ORCHIN as well, obtained as reaction product tetraphenyl ethane, the dimer of the formed free radical:

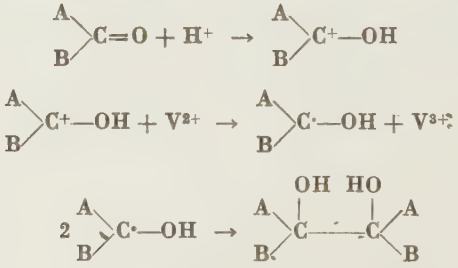
$$(C_6H_5)_2CHOH + HX \rightarrow (C_6H_5)_2CH^+ + H_2O + X^-$$

$$(C_6H_5)_2CH^+ + V^{2+} \rightleftharpoons (C_6H_5)_2CH^{\cdot} + V^{3+}$$

$$2(C_6H_5)_2CH^{\cdot} \rightarrow (C_6H_5)_2CH{-}CH(C_6H_5)_2$$

Accordingly, if the reduction of benzhydrole would follow the ion-radical mechanism as under the conditions of the reaction described by CONANT and co-workers, tetraphenyl ethane should also appear under the conditions of the hydroformylation reaction. The absence of dimer products is an argument confirming that free radicals do not appear under the conditions of the oxo-reaction.

The ion-radical mechanism applied by ORCHIN [3] for the reduction of aldehydes to alcohols cannot be accepted, either. Namely, it was proved by CONANT and CUTTER [40] that α-glycols form at the reduction of aldehydes by vanadic chloride (ion-radical mechanism)



where $A = C_6H_5^-$ $B = H$ or $C_6H_5^-$

In our opinion, all homogeneous catalytic reactions taking place under the conditions of hydro-oxymethylation are catalyzed by $HCo(CO)_4$ which as proton donor, participates in the first phase of reactions. Namely, under the conditions of this reaction, in an aprotic solvent, $HCo(CO)_4$ is capable of acting as an extremely strong acid against compounds of basic nature as olefins, alcohols, aldehydes.

We suggest that carbonium ions form in the first phase of the hydroformylation reaction, of the reduction of aldehydes and of the reaction where homologues form :

$$R{-}CHO + HCo(CO)_4 \rightarrow R{-}CHOH^+ + Co(CO)_4^-$$

$$R{-}CH_2OH + HCo(CO)_4 \rightarrow R{-}CH_2^+ + H_2O + Co(CO)_4^-$$

Our above presumption is supported by the actual isolation of the carbonium salt by Roelen and Hoog. On the other hand, the fact that the rate of formation and of reduction of the substituted homologues of benzylalcohol are raised by electron repulsing substituents, indicates as well that carbonium ions develop in the first phase of these reactions.

The formation of acetals from aldehydes and alcohols, a side reaction taking place to a rather appreciable extent under the conditions of hydro-oxymethylation [30], further the hydrolysis of acetals also support the presumption that the other reactions are of a nature of processes catalyzed by acids as well.

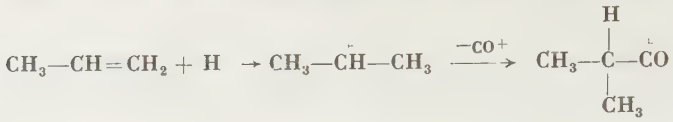
In the later course of both the hydroformylation reaction and that of the formation of homologues a nucleophil attack of carbon monoxide must be supposed against the carbonium ion formed in the previous phase.

From a theoretical point of view it is possible that carbon monoxide plays a role as an electrophil or as a nucleophil reagent [41]. The dipole moment of carbon monoxide measured ranged 0,11 D, with the negative pole on the C atom, indicating that in its ground state CO is a nucleophil reagent. This is confirmed, among others, by the observation of Koch [42] who, on reacting olefins in the presence of concentrated sulphuric acid with carbon monoxide and water, obtained solely acids of branched carbon chains :

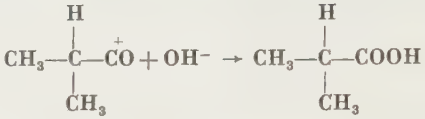
$$CH_2{=}CH{-}CH_3 + CO + H_2O \xrightarrow{H_2SO_4} CH_3{-}CH\begin{matrix}CH_3\\COOH\end{matrix}$$

This statement points to the formation of carbonium ions in the first phase of reaction, under the effect of acid catalyst. When these carbonium

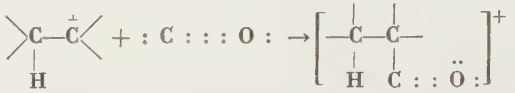
ions react with nucleophil carbon monoxide, again carbonium ions form:



Finally, the reaction of the latter carbonium ion with OH^- affords acid:



Thus, the second phase of formylation and homologue formation is expressed by the formulae



It is still not possible to determine from where the reacting carbon monoxide originates. It appears obvious to presume that CO originates from $HCo(CO)_4$ or better from $Co_2(CO)_8$ which latter readily converts into tetracobaltdodecacarbonyl ($Co_4(CO)_{12}$) under loss of carbon monoxide. The aldehyde synthesis carried out by WENDER and co-workers [21] with $HCo(CO)_4$ without the addition of CO, further the synthesis conducted by PINO and coworkers [14] similarly without addition of CO with stoichiometric quantities of $Co_2(CO)_8$ seem to indicate that cobaltcarbonyls play the role of carbon monoxide donor.

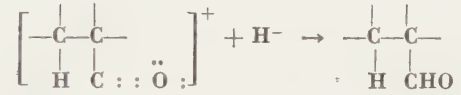
On the basis of the afore mentioned, the presumption seems justified that in the presence of catalytic quantities of cobaltcarbonyls, these latter act as acceptors and donors of carbon monoxide.

In principle, it does not appear impossible, either, that carbon monoxide immediately and directly reacts as a solute, with carbonium ions. This is confirmed, in addition to the earlier mentioned work of KOCH, also by the reports of HOPPF [43], PINES and IPATIEV [44], further of NENIȚESCU [45] who succeeded in reacting carbonium ions formed under the effect of aluminium trichloride, with carbon monoxide under higher pressure. These reactions similarly support the nucleophil nature of carbon monoxide.

If the uptake of carbon monoxide by carbonium ions is indeed encouraged by $HCo(CO)_4$, then in these reactions the same catalyst plays a double role or there are perhaps two types of the catalyst present, in an equilibrated state, one of which delivers the proton whilst the other the carbon monoxide. Each of these double roles of the catalyst are independent of each other.

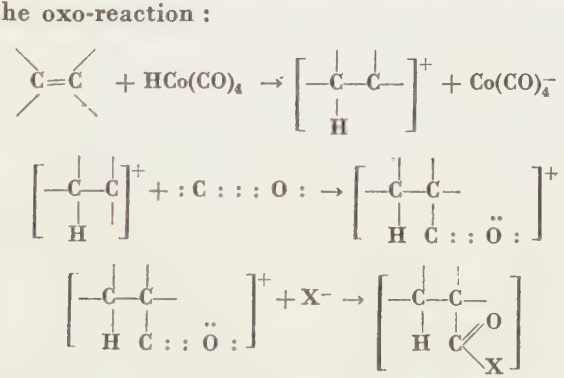
E. g. at the reduction of alcohols to hydrocarbons catalyzed by cobalt carbonyls carbon monoxide is actually not delivered. Whilst only $HCo(CO)_4$ can be considered as a proton source, probably $Co_2(CO)_8$ acts as donor of carbon monoxide. For this purpose, $HCo(CO)_4$ must first be converted into $Co_2(CO)_8$ to be capable of delivering CO.

As the final phase of the hydroformylation and homologue formation reactions it would have to be presumed that they end by addition of H^- (hydride ions).



$$\left[R{-}CH_2{-}C{::}\ddot{O}{:}\right]^+ + H^- \rightarrow R{-}CH_2{-}CHO$$

A mechanism of this type would be analogous to that which presumably takes place when organic acids, esters or acid amides are synthesized from olefines and carbon monoxide with water, alcohols or ammonia under the conditions of the oxo-reaction :



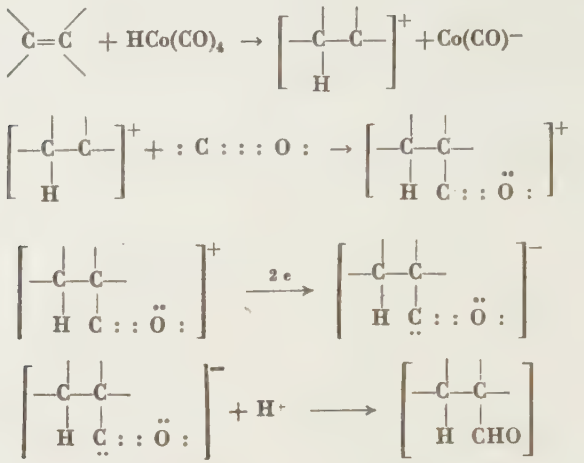
where X=OH, OR or NH_2

It is known from literature [46] that certain organic reactions progress with the participation of H^- ions. However, in our opinion under the given conditions the presence of H^- ions is not probable.

A mechanism similar to that of the reduction of aldehydes to alcohols in the presence of acids and metals, described by BURTON and INGOLD [47] as follows :

seems, however, reasonable. Subsequent to the addition of proton, the formed ion is adsorbed by the surface of metal where, on accepting two electrons, it converts into carbanion. Then, taking up another proton from the solution, it yields the alcohol as an end product. At the same time a corresponding number of metal anions are dissolved.

Accordingly, the complete course of hydroformylation would be



whilst the formation of homologues would be presented by the equations

$$R{-}CH_2OH + HCo(CO)_4 \rightarrow RCH_2^+ + H_2O + Co(CO)_4^-$$

$$R{-}CH_2^+ + :C:::O: \rightarrow [R{-}CH_2{-}C::\ddot{O}:]^+$$

$$[R{-}CH_2{-}C::\ddot{O}:]^+ + 2e \rightarrow [R{-}CH_2{-}\ddot{C}::\ddot{O}:]^-$$

$$[R{-}CH_2{-}\ddot{C}::\ddot{O}:]^- + H^+ \rightarrow R{-}CH_2{-}CHO \xrightarrow{red.} R{-}CH_2{-}CH_2OH$$

The hydrogenation of aldehydes into alcohols:

$$R{-}CHO + HCo(CO)_4 \rightarrow [R{-}CHOH]^+ + Co(CO)_4^-$$

$$[R{-}CHOH]^+ + 2e \rightarrow [R{-}\ddot{C}HOH]^-$$

$$[R{-}\ddot{C}HOH]^- + H^+ \rightarrow R{-}CH_2OH$$

The hydrogenation of alcohols into hydrocarbons:

$$R{-}CH_2OH + HCo(CO)_4^+ \rightarrow RCH_2^+ + H_2O + Co(CO)_4^-$$

$$R{-}CH_2^+ + 2e \rightarrow [R\ddot{C}H_2]^-$$

$$[R{-}\ddot{C}H_2]^- + H^+ \rightarrow R{-}CH_3$$

For the last reaction the mechanism suggested by ORCHIN [3] seems to be theoretically acceptable, according to which the carbonium salt formed after the first phase reacts homolytically with another molecule of $HCo(CO)_4$:

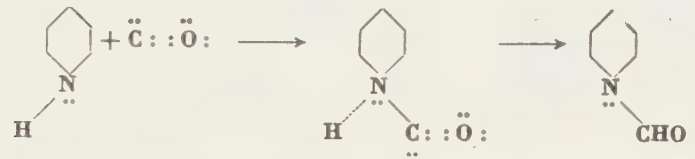
$$R{-}CH_2{-}Co(CO)_4 + HCo(CO)_4 \rightarrow RCH_3 + Co_2(CO)_8$$

According to the modern theory [48], this can also be interpreted, as the reaction $H_2 + I_2 = 2\ HI$, as a four-centers reaction :

$$R{-}CH_2 \cdots Co(CO)_4$$

$$H \cdots Co(CO)_4$$

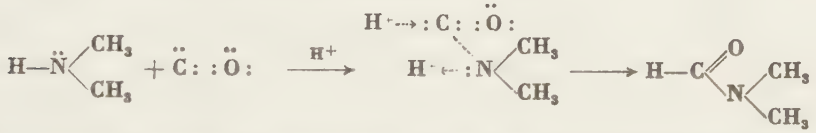
In our opinion, it is improbable that carbon monoxide would participate in these reactions as an electrophil reagent, although the possibility of it cannot completely be excluded. This possibility is favoured by the fact that at the hydrogenation of pyridine under the conditions of the oxo-reaction N-formyl piperidine forms as well



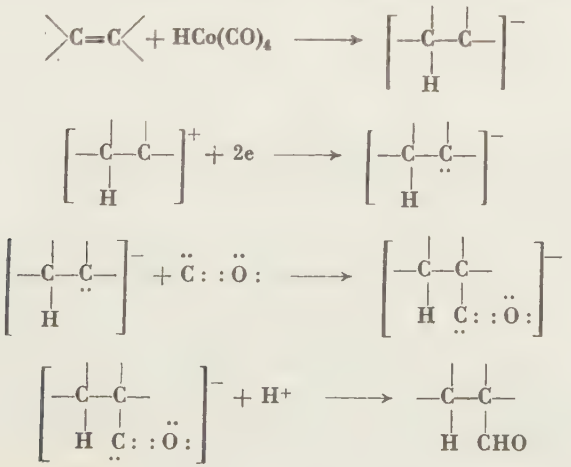
The same is confirmed by the reaction carried out by WENDER and co-workers [49]

$$3\ [Co(CO)_4]_2 + 10\ (CH_3)_2NH \rightarrow 2\ [Co((CH_3)_2NH)]^{2+}[Co(CO)_4]_2^- + 8\ HCON(CH_3)_2$$

where the formation of dimethyl formamide can only be imagined by the reaction of the electrophil carbon monoxide :



When carbon monoxide participates in the reactions as an electrophil reagent, the process of hydroformylation can be described as follows



As regards what types of reactions may supply the electrons required for this reaction mechanism, the work of WENDER and co-workers may serve with explanations [50] proving that under the conditions of hydroformylation the following equilibria may exist:

$$3\,B + 3\,Co_2(CO)_8 \rightleftharpoons 3[BCo(CO)_4]^+[Co(CO)_4]^-$$

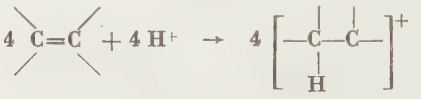
$$2[BCo(CO)_4]^+ \rightarrow 2\,B + 2\,Co^{2+} + 8\,CO + 2\,e^-$$

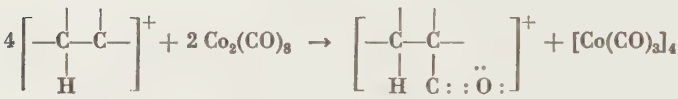
$$[BCo(CO)_4]^+ + 1\,e^- \rightleftharpoons B + \cdot Co(CO)_4$$

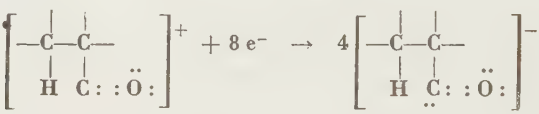
$$\cdot Co(CO)_4 + 1\,e^- \rightleftharpoons Co(CO)_4^-$$

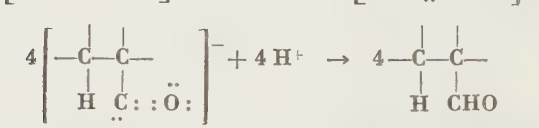
where *B* may be an olefin or another compound of basic nature. On describing the hydroformylation reaction in a stoichiometric form for the nucleophil attack of carbon monoxide:

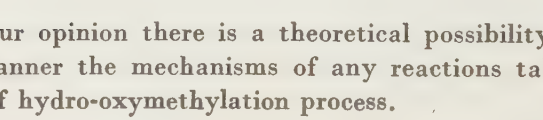
$$8\,HCo(CO)_4 \rightarrow 8\,H^+ + 8\,e^- + 4\,Co_2(CO)_8$$











Thus, in our opinion there is a theoretical possibility for interpreting in a uniform manner the mechanisms of any reactions taking place under the conditions of hydro-oxymethylation process.

SUMMARY

The mechanisms of reactions taking place under the conditions of the hydro-oxymethylation process (modified oxo-synthesis), as hydroformylation, reduction of aldehydes, formation of alcohol homologues, reduction of alcohols, formation of acetals, acids and esters, are critically interpreted, pointing out certain controversies in literature.

On the basis of the work carried out so far, and of the results of the present experiments, it is attempted by the authors to prove that cobalthydrocarbonyl [$HCo(CO)_4$] acts in these reactions as catalyst. It is pointed out that these reactions are being initiated by cobalthydrocarbonyl (acid catalysis) which as a strong acid is capable of delivering protons.

In the opinion of the authors, the formation of cobalthydrocarbonyl required for the progress of these reactions is due to a heterogeneous catalytic process catalyzed by the walls of the reaction vessel and by the metallic cobalt present.

On the basis of the evolved presumptions, the authors believe that it is possible to present a uniform interpretation of the mechanisms of any reactions taking place under the conditions of hydro-oxymethylation (modified oxo-synthesis).

LITERATURE

1. A. Brenman, A. M. Herzog, L. Szabó, N. Almási, I. Vondár: Revista de Chimie **7—8,** 415 (1958).
2. L. Szabó, A. Brenman, N. Almási, A. M. Herzog, T. Bota, S. Farkas: Revista de Chimie **10,** 533 (1958).
3. M. Orchin: Advances in Catalysis (Academic Press Inc., New-York) 1953, Vol. V, p. 385—415.
4. P. H. Groggins: Basic Processes in the Synthetic Chemical Industry (Műszaki Könyvkiadó, Budapest) 1958 p. 477 (Hungarian translation).
5. F. Asinger: Chemie und Technologie der Monoolefine. (Akad. Verlag, Berlin) 1957. p. 650.
6. G. Natta: La Chimica e l'Industria **24,** 389 (1942).
7. H. Adkins, G. Krsek: J. Am. Chem. Soc. **70,** 383 (1948).
8. R. G. Ewans, M. W. Lister: Trans. Faraday Soc. **35,** 681 (1939).
9. O. Klopper: Angew. Chem. **61,** 266 (1949).
10. BIOS Final Report 355.
11. G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano, F. H. Barbieri: J. Am. Chem. Soc. **76,** 4049 (1954).
12. G. Natta, R. Ercoli, S. Castellano: La Chimica e l'Industria **37,** 1 (1955).
13. A. R. Martin: Chem. and Ind. **1954,** 1536.
14. P. Pino, F. Calderazzo, R. Ercoli: La Chimica e l'Industria **37,** 782 (1955).
15. BIOS Final Report 447.
16. FIAT Final Report 1000.
17. O. Roelen: Angew. Chem. **60,** 2137 (1948).
18. G. Natta, P. Pino, E. Mantica: C. A. **46,** 904 (1952).
19. A. I. M. Keulemans: C. A. **46,** 1668 (1952).
20. I. Wender, S. Metlin, M. Orchin: J. Am. Chem. Soc. **73,** 5704 (1951).
21. I. Wender, H. Sternberg, M. Orchin: J. Am. Chem. Soc. **75,** 3041 (1953).
22. S. Berkman, J. C. Morell, G. Edloff: Catalysis, Inorganic and Organic (Reinhold Publ. Co., New-York) 1940.
23. P. T. Parker: Brit. P. 708 441 (1954).
24. J. Berty: Private communication (1956).
25. G. Natta, R. Ercoli: La Chimica e l'Industria **34,** 504 (1952).
26. Standard Oil Development: Brit. P. 689 146 (1953).
27. G. Natta, R. Pino, P. Ercoli: J. Am. Chem. Soc. **74,** 4496 (1952).
28. P. Sabatier, N. Murat: Bull. soc. Chim. (4) **15,** 227 (1914).
29. E. K. Rideal: Proc. Roy. Soc. **99A,** 153 (1921).
30. J. Berty, E. Oltay, L. Markó: Chem. Technik **9,** 283 (1957).
31. I. Wender, M. Orchin, H. Storch: J. Am. Chem. Soc. **72,** 4842 (1950).
32. J. C. Bailar: The Chemistry of the Coordination Compounds (New-York) 1956. p. 512.
33. I. Wender, R. Levine, M. Orchin: J. Am. Chem. Soc. **72,** 4375 (1950).
34. I. Wender, H. Greenfield, S. Metlin, M. Orchin: J. Am. Chem. Soc. **74,** 4079 (1952).
35. L. Hammett: Physical Organic Chemistry (McGraw Hill, New-York and London) 1940. p. 188.
36. Loc. cit (3), p. 396.
37. J. B. Conant, B. F. Chow: J. Am. Chem. Soc. **55,** 3752 (1933).
38. J. B. Conant, C. Small, F. Taylor: J. Am. Chem. Soc. **47,** 1959 (1925).
39. W. A. Waters: The Chemistry of Free Radicals (Russian translation, published by Goshizdat, Moscow) 1948. p. 44.
40. J. B. Conant, N. Cutter: J. Am. Chem. Soc. **48,** 1016 (1926).
41. H. B. Watson: Modern Theories in Organic Chemistry (Clarendon Press, Oxford) 1937. p. 95.
42. H. Koch: Brennstoff-Chem. **36,** 321 (1955).
43. H. Hoppf: Ber. **65,** 482 (1932).
44. H. Pines, V. N. Ipatiev: J. Am. Chem. Soc. **69,** 1337 (1947).
45. C. D. Nenițescu: Private communication (1958).
46. C. K. Ingold: Structure and Mechanism in Organic Chemistry (G. Bell and Sons, London) 1953. p. 473.
47. H. Burton, C. K. Ingold: J. Chem. Soc. **1929,** 2022.
48. J. Hyne: Physical Organic Chemistry (McGraw Hill, New-York) 1956. p. 453.
49. H. Sternberg, I. Wender, R. A. Friedel, M. Orchin: J. Am. Chem. Soc. **75,** 148 (1953).
50. I. Wender, H. Sternberg, M. Orchin: J. Am. Chem. Soc. **74,** 1216 (1952).

UNMITTELBARE DARSTELLUNG VON ALKOHOLEN AUS OLEFINEN, KOHLENOXYD UND WASSERSTOFF, III.

Über eine einheitliche Deutung der Mechanismen der unter den Bedingungen des Hydro-oxymethylierungsverfahrens (modifizierter Oxo-synthese) verlaufenden Reaktionen

M. ALMÁSI, L. SZABÓ, A. BRENMAN und T. BOTA

(Laboratorium für Organische Chemie der Bolyai Universität, Cluj und Abteilung für Organische Chemie des Chemischen Forschungsinstitutes [ICECHIM], Bucuresti, RPR).

Zusammenfassung

Verfasser geben eine kritische Deutung der Mechanismen der unter den Bedingungen des Hydro-oxymethylierungsverfahrens (modifizierte Oxo-synthese) verlaufenden Reaktionen (wie Hydroformylierung, Reduktion von Aldehyden, Bildung von Alkoholhomologen, Reduktion von Alkoholen, Bildung von Acetalen, Entstehen von Säuren bzw. Estern), und weisen auch auf die in der Literatur bestehenden Widersprüche hin.

Es wird versucht, mit den bisher durchgeführten Arbeiten, wie auch mit den Versuchsergebnissen zu beweisen, daß das Kobalthydrocarbonyl ($HCo(CO)_4$) an diesen Reaktionen als Katalysator teilnimmt. Es wird betont, daß diese Reaktionen durch das Kobalthydrocarbonyl, als eine starke Säure, mittels Protonübertragung initiiert werden.

Nach Meinung der Verfasser ist die Bildung des zum Verlauf dieser Reaktionen benötigten Kobalthydrocarbonyls durch einen heterogen-katalytischen Prozeß hervorgerufen, der durch die Wände des Reaktionsgefäßes, sowie auch durch das anwesende metallische Kobalt katalysiert wird.

Verfassern halten es für möglich, auf Grund ihrer Annahmen, die Mechanismen aller, unter den Bedingungen des Hydro-oxymethylierungsverfahrens (modifizierte Oxo-synthese) verlaufenden Reaktionen einheitlich zu erklären.

НЕПОСРЕДСТВЕННОЕ ПОЛУЧЕНИЕ СПИРТОВ ИЗ ОЛЕФИНОВ, ОКИСИ УГЛЕРОДА И ВОДОРОДА, III.

О едином понимании механизма реакций, происходящих в условиях гидро-оксиметилирования (видоизмененного оксо-синтеза).

М. АЛЬМАШИ, Л. САБО, А. БРЕНМАН и Т. БОТА

(Лаборатория органической химии Университета им. Бояи, г. Клуж, и Отдел органической химии Центрального химического исследовательниого института Академии Наук Румынии, г. Бухарест, ПРП.)

Резюме

Авторы критически обсуждают механизмы реакций (гидро-формилирования, восстановления альдегидов, образования гомологов спиртов, восстановления спиртов, образования ацеталей, кислот и сложных эфиров), происходящих в условиях гидро-оксиметиллирования (видоизмененного оксо-синтеза), указывая при этом на отдельные, скрывающиеся в них противоречия.

На основании ранее проведенных работ и собственных экспериментальных данных стараются доказать то, что катализатором этих реакций является гидрокарбонил кобальта ($HCo(CO)^1$). Указывают на то, что гидрокарбонил кобальта, как сильная кислота, инъицирует реакцию передачей протона (кислотный катализ).

Согласно мнению авторов, образование необходимого для прохождения этих реакций гидрокарбонила кобальта является результатом гетерогенного каталитического процесса, катализуемого стенкой реакционного сосуда и присуствующим металлическим кобальтом. На основании своих предположений авторы считают возможным единое объяснение механизма всех реакций, происходящих в условиях гидро-оксиметилирования (видоизмененного оксо-синтеза).

Miklós ALMÁSI, Lajos SZABÓ — Str. Arany János 11, Cluj, RPR.

Artur BRENMAN, Teofil BOTA — ICECHIM, Spl. Independenţei 202, Bucureşti, RPR.

THE OXIDATION OF CARBON MONOXIDE

J. Cuthbert, J. W. Linnett and A. Richmond

(Inorganic Chemistry Laboratory, Oxford University, England)

Received June 4, 1958*

Introduction

Mixtures of carbon monoxide and oxygen containing water show a low pressure explosion region (Kopp, Kovalsky, Sagulin and Semenov [1] and Hadman, Thompson and Hinshelwood [2]). The reaction is therefore of a branching chain type. It has also been shown that the rate of oxidation is much decreased by removing water and moreover the mixture becomes, at the same time, much less explosive (Hadman *et al.* [2], Topley [3], Hoare and Walsh [4], Gordon [5]). Therefore under moist conditions the branching cycle must involve atoms and radicals derived from water and perhaps also water molecules themselves. However, though various suggestions have been made, (for example : Lewis and von Elbe [6], Hadman *et al.* [2], Tsvetkova, Voevodskii and Chirkov [7]) it cannot be said that the mechanism is known with certainty and, in fact, there is considerable doubt even over the essential features. This is not really surprising for there is as yet, in the literature, insufficient detailed information about, for example, the effect of composition on the second (or upper) explosion limit or on the rate of reaction above the second limit. We have studied these and some of our results are outlined here.

Experimental method

(i) Determination of second explosion limits

These were determined in a flow apparatus by a procedure similar to that used by Kopp *et al.* [1]. Carbon monoxide (hydrogen-free) and oxygen together with any inert gas were flowed into the apparatus through separate flow-meters and mixed. The mixture, at a measured pressure, was passed over water at a known temperature where it was saturated with the vapour. The composition of the mixture flowing to the reaction vessel was therefore known. It entered the reaction vessel through one control valve and left through a similar one from which it passed to the pumps. The pressure in the reaction vessel, which was heated to about 600° C in an electric furnace, was measured on a mercury manometer connected directly to the reaction vessel, independently of inlet and exit tubes. The two valves were

*Presented by J. W. Linnett at the Jubilee Conference of the Society of Hungarian Chemists, Budapest, May 13, 1958.

arranged so that initially the pressure was above the limit and then by suitable re-adjustment of the valves the pressure was caused to fall slowly, the pressure at which explosion occurred being measured. The merit of this method is that the residence time was less than a second and so any products of reaction were rapidly swept away. When limits are determined by a withdrawal method in a non-flow apparatus it is inevitable that the mixture is in the vessel for several seconds before withdrawal to the limit pressure can be achieved. Under such conditions there is therefore more danger that the mixture will be seriously contaminated by products. It seems probable therefore that a flow method is best suited for determining limits.

(ii) Determination of reaction rates

These were determined by mixing the gases (water, carbon monoxide, oxygen and perhaps argon, helium, nitrogen or carbon dioxide) in a heated silica reaction vessel and following the pressure change on a capillary mercury manometer. The tubes leading to the reaction vessel and the mercury manometer were heated so that partial pressures of water up to 70 mms could be introduced. It was essential to be able to introduce large amounts of water so that its effect on the rate could be fully investigated. Initial rates only were used, being determined graphically by drawing tangents to the pressure-time curve at the commencement of reaction. It was found that it was most important to make allowance for the deadspace of the apparatus even though this was only 1,5% of the volume of the reaction vessel. This was particularly so when the last gas to be added was present in only small quantities. For the rate experiments, carbon monoxide was prepared from sodium formate and sulphuric acid and oxygen by heating potassium permanganate. In the limit experiments cylinder gases were used but care was taken to purify them and, in particular, the carbon monoxide was freed from hydrogen by treating with chlorine.

Experimental results and discussion

(i) Second limits

When the sum of the limit pressures of carbon monoxide and oxygen for a given CO/O_2 ratio were plotted against the pressure of water vapour, straight lines of negative slope were obtained. The slopes of these lines for different CO/O_2 ratios were different. When $(p_{CO} + fp_{O_2})$, with f a suitably chosen constant, was plotted against p_{H_2O} we obtained straight lines which were parallel to one another, though not coincident, for different CO/O_2 ratios. In addition if, for limit mixtures, $(p_{CO} + f\,p_{O_2} + g\,p_{H_2O})$ with g suitably chosen, was plotted against p_{N_2}, when nitrogen was added, straight lines were obtained. These were parallel, but not coincident, for different CO/O_2 ratios. These results could be summarized in an expression of the following type :

$$p_{N_2} + ap_{CO} + bp_{O_2} + cp_{H_2O} = K + k\frac{p_{CO}}{P_{CO} + p_{CO}} \qquad (1)$$

or, alternatively :

$$p_{N_2} + ap_{CO} + bp_{O_2} + cp_{H_2O} = \frac{Kp_{O_2} + K'p_{CO}}{p_{O_2} + p_{CO}} \qquad (2)$$

where $K' = K + k$

The ratio K'/K changes with temperature according to the expression

$$\log K'/K = A' - \frac{E}{RT} \qquad (3)$$

It would appear that the left hand side of (1) or (2) represents chain breaking, the separate terms corresponding to the effect of the different molecules acting as inert third bodies in some termolecular chain breaking collision. The right hand side of (1) or (2) then presumably represents chain branching which at the limit must be equated to chain breaking (left hand side). Our results suggest, therefore, that the extent of chain branching, sometimes represented as the chain branching coefficient (*i. e.* the increase in the number of radicals during the cycle), is dependent on composition. Considering the temperature at which this oxidation occurs, it seems likely that the reaction $H + O_2 \rightarrow OH + O$ is an important one in the cycle. If this is correct then to explain our observations it is probable that the number of hydrogen atoms produced from each oxygen atom is dependent on composition for it is almost certain that each hydroxyl radical reacts according to $OH + CO \rightarrow CO_2 + H$. This behaviour is different from that of the hydrogen-oxygen reaction for which the chain branching coefficient is independent of the H_2/O_2 ratio. Consequently, it seems that, in the H_2/O_2 system, the radicals OH and O each undergo only one reaction, (*i. e.* there are no alternative processes for OH and O), and the course of the chain branching cycle is independent of composition. Here the course of the cycle appears to be dependent on composition.

(ii) Initial rates of reaction

Initial rates have been determined for a wide range of compositions at two temperatures. The effect on the rate of varying each of the three components (carbon monoxide, oxygen and water), while the other two were kept constant, was studied. It was found that, in all cases, straight lines were obtained if $p_{CO}\, p_{O_2}\, p_{H_2O}$ (initial rate) was plotted against the varying pressure (p_{CO}, p_{O_2} or p_{H_2O}). TSVETKOVA, VOEVODSKII and CHIRKOV's results [7] for the effect of varying p_{H_2O} confirm our conclusion though they presented their measurements differently. The slopes and intercepts of the straight lines found by us when $p_{CO} \cdot p_{O_2} \cdot p_{H_2O}$/(initial rate) was plotted against the variable component, were dependent upon the pressures of the components which were kept at constant values. In all cases the slopes increased when the pressures of either of the two fixed components were increased. There is, therefore, a considerable degree of symmetry in the behaviour of the three components.

The empirical expression which represents the results is of the form :

$$\frac{p_{CO} \cdot p_{O_2} \cdot p_{H_2O}}{I.R.} = Ap_{CO} + Bp_{O_2} + Cp_{H_2O} + Dp_{CO} \cdot p_{O_2} + \\ + Ep_{CO} \cdot p_{H_2O} + Fp_{O_2} \cdot P_{H_2O} - K'' \qquad (4)$$

where $I.R.$ represents "initial rate" and A, B, C, D, E, F and K'' are constants for a given temperature. It will be seen that the right hand side of this equation is of a form which leads to an infinite reaction rate where the pressures of carbon monoxide, oxygen and water are reduced sufficiently (*i. e.* it leads to a second limit). Tsvetkova, Voevodskii and Chirkov [7] studied the rate of the wet reaction under conditions which apparently rarely approached those of the upper explosion limit and have explained their results in terms of a mechanism which is non-branching. Because of the above result, we believe that this is not justifiable, but that a branching chain mechanism must be used to explain the rate behaviour.

The form of the left hand side of equation appears to imply that the rate of the initiation process is increased by increasing the pressures of all three components. However, it is difficult to believe that the rate of a single process would be proportional to the product of three pressures. It may be that there are more than one initiation processes. If this is so the expression for the rate of initiation is undoubtedly more complicated than just $(p_{CO} \cdot p_{O_2} \cdot p_{H_2O})$. However, in forming the expression (4), which is a purely empirical one, it may be that some of the effects of the partial pressures on initiation are included in the right hand side of (4). Alternatively, the form of the left hand side of (4) is influenced by a term associated with a propagation or branching reaction which would be expected to appear on the right hand side.

Inert gases were added ; to represent their effect it was necessary to add to the right hand side of (4) two terms for each inert gas (x), namely : $G \cdot p_x$ and $Hp_x \cdot p_{O_2}$, both these being positive. It seems therefore that some of the terms on the right hand side of (4) represent an effect of the reactant molecules in which they behave as inert ones (*cf.* (1) and (2)).

Conclusion

We do not yet feel able to suggest a definite mechanism for the reaction but it will be seen that we have been able to make some definite conclusions regarding the form it must ultimately take.

LITERATURE

1. D. Kopp, A. Kovalskii, A. Sagulin, N. Semenov : Z. physik. Chem. B **6**,, 307 (1930).
2. G. Hadman, H. W. Thompson, C. N. Hinshelwood : Proc. Roy. Soc. A **138**, 297 (1932).
3. B. Topley : Nature **125**, 560 (1930).
4. D. E. Hoare, A. D. Walsh : Trans. Far. Soc. **50**, 37 (1954).
5. A. S. Gordon : J. Chem. Phys. **20**, 340 (1952).
6. B. Lewis, G. von Elbe : Combustion, Flame & Explosion (New-York) 1951.
7. V. I. Tsvetkova, V. V. Voevodskii, N. M. Chirkov : Zhur. fiz. Khim. **29**, 380 (1955)

DIE OXYDATION DES KOHLENSTOFFMONOXYDS

J. CUTHBERT, J. W. LINNETT und A. RICHMOND

(Laboratorium für Anorganische Chemie des Universitäts Oxford)

Zusammenfassung

Bekanntlich liegt das Explosionsgebiet von wasserhaltigen Kohlenstoffmonoxyd-Sauerstoff-Gemischen im Niederdruckbereich. Durch Entfernen des Wassers vermindert sich die Geschwindigkeit der Oxydation und gleichzeitig nimmt auch die Explosivität des Gemisches ab. Obwohl von mehreren Autoren verschiedene Mechanismen vorgeschlagen wurden, konnte keiner als vollkommen befriedigend betrachtet werden. Deshalb führten Verfasser in mehreren Richtungen Versuche durch. Die Anfangsgeschwindigkeit der Reaktion wurde bei zwei verschiedenen Temperaturen bestimmt.

Wurden die Kennzahlen $P_{CO}P_{O_2}P_{H_2O}$ / (Anfangsgeschwindigkeit als Funktion der verschiedenen Drücke dargestellt, so ergeben sich immer gerade Linien. Die Steilheit dieser Geraden nahm zu, wenn von den drei Komponenten (CO, O_2 und H_2O) die Menge von zwei fixen Komponenten erhöht wurde. Dies zeigt, daß im Verhalten der drei Komponenten eine gewisse Symmetrie wahrnehmbar ist. Auf Grund der Versuchsergebnisse entwickelten Verfasser eine empirische Gleichung, die — obwohl noch keineswegs als eine endgültige Lösung des Mechanismus angesehen werden kann — doch auf die zu erwartende Form dieses Mechanismus hinweist.

ОКИСЛЕНИЕ ОКИСИ УГЛЕРОДА

Й. КУТБЕРТ, Й. В. ЛИННЕТ и А. РИЧМОНД

(Лаборатория неорганической химии Университета, г. Оксфорд)

Резюме

Известно, что диапазон взрыва водосодержащей смеси окиси углерода и кислорода находится в области низких давлений. С устранением воды скорость окисления снижается, и смесь становится менее взрывчатой. Несмотря на то, что многие авторы предлагали различные механизмы, в настоящее время из них ни один не удовлетворителен. Поэтому авторы свои исследования проводили в нескольких направлениях. Начальную скорость реакции определяли при двух температурах. При изображении экспериментальных величин соотношения $P_{CO}P_{O_2}P_{H_2O}$ / (начальная скорость) в зависимости от различных давлений, получали всегда прямые линии. Крутизна линий увеличивалась, если из 3-х компонентов (CO, O_2 и H_2O) повышали количество двух постоянных компонентов. Согласно этому в поведении трех компонентов наблюдается определенная симметрия. На основании полученных данных разработали эмпирическое уравнение, которое — хотя и нельзя считать окончательным решением механизма —, но все-же оно указывает на вероятную форму механизма.

J. CUTHBERT
J. W. LINNETT
A. RICHMOND
Queen's College, Oxford, England

KRISTALLOCHEMISCHE PROBLEME DER ZUNDERUNG VON METALLEN

L. Czerski

(Technische Hochschule für Berg- und Hüttenwesen, Kraków, Polen)

Eingegangen am 4. Juni 1958*

Die physikalische Chemie der Halbleiter hat in der Transistoren- und Phosphorentechnik bedeutende Erfolge erzielt und uns der Lösung wichtiger Probleme der Kontaktkatalyse näher gebracht. Die verschiedenen Zunderarten gehören auch zu derselben Gruppe von Festkörpern, in den Problemen der Hitzebeständigkeit von Metallen und insbesondere von Legierungen bleibt aber die Theorie noch immer hinter den technologischen Erfahrungen zurück.

Das Hauptproblem vieler Industriezweige, das Problem der Zunderungsgeschwindigkeit erweckt noch immer das Interesse der Forscher, obwohl auf diesem Gebiet bereits Vieles geleistet worden ist. Die theoretischen Grundlagen der Zunderungskinetik wurden durch die Erforschung der Diffusionsprozesse in Festkörpern sowie auch der elektrischen Leitfähigkeit von Halbleitern geschaffen. Durch die Thermodynamik konnten die energetischen Bilanzen für die Prozesse bei der Zunderbildung auf reinen Metallen berechnet und die Möglichkeit einer genaueren Untersuchung der Zunderungsprozesse im Falle von Legierungen geschaffen werden.

Die Zunderschichten bestehen aus Kristalliten und weisen sehr oft topochemische Struktur auf. In diesen Schichten spielen sich verschiedene Diffusionsprozesse ab : Das Metall diffundiert nach außen zur Oberfläche der Zunderschicht, das oxydierende Element diffundiert nach innen in Richtung des Metallkerns. Diese Prozesse verlaufen manchmal überraschend schnell wie z. B. im Falle der Sulfid- oder Selenidbildung auf metallischem Kupfer und Silber.

Der Theorie gemäß gibt es in Zundern verschiedene und sich nicht kreuzende Diffusionswege der Metallionen, Elektronen und Atome des sich oxydierenden Elementes, so daß die Oxydation meistens an der Phasengrenze verläuft. Die Theoretiker der Kristallisationsprozesse haben bis jetzt noch keine klare Deutung der Zunderkristallisation erbracht. Sogar die einfachsten Zunder, wie z. B. Kupferoxyd auf Kupfer, Silbersulfid auf Silber, Nickeloxyd

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 12. Mai 1958.

auf Nickel zeichnen sich durch interessante und bis jetzt noch nicht völlig erklärte Eigenschaften aus. Die Untersuchungen von WAGNER haben bewiesen, daß das Cu_2O, falls es auf Kupfer bei niedrigen Sauerstoffdrucken erhalten wurde (10^{-4} bis 10^{-2} atm.), einen stöchiometrischen Überschuß an Sauerstoff aufweist, was mit der Theorie von WAGNER im Einklang steht [1]. Im Cu_2O, das an der Luft bei normalem Druck erhalten wurde, kann — wie FRÖHLICH feststellte und wie meine Untersuchungen bestätigten — ein Überschuß an Kupfer nachgewiesen werden [2, 8]. Dieses Oxyd gehört zu den p-Halbleitern und müßte — wie es die Theorie verlangt — einen Überschuß an Sauerstoff aufweisen.

Wenn wir die so erhaltene Oxydschicht vom Kupfer abtrennen und längere Zeit auf 900° C erhitzen, wird der Überschuß an Kupfer nicht kleiner, obwohl man doch erwarten könnte, daß das Kupfer auf die Oberfläche herausdiffundieren und sich mit dem Sauerstoff zu Oxyd verbinden müßte. Es ergibt sich die Frage, wie diese Kupferatome ins Kristallgitter eingebaut sind und warum sie an der Diffusionsbewegung des Metalls durch das Kristallgitter nicht teilnehmen.

Mit umgekehrter Erscheinung haben wir es im Falle von Silbersulfid zu tun, wenn dieses Sulfid auf Silber im siedenden Schwefel gebildet wird [3]. In diesem, eigentlich abseits stehendem Falle beobachten wir ausschließlich die Diffusion des Silbers durch das Ag_2S-Gitter, die neuen Sulfidschichten bilden sich an der an Schwefel grenzenden Außenseite und die alten Schichten bleiben am Kern. In der an Schwefel grenzenden Außenschicht des Zunders enthält das Sulfid einen ziemlich großen Überschuß an Schwefel ($Ag_{1,9}S$) und in der Nähe des Kernes, in der ältesten Schicht, einen Überschuß an Silber ($Ag_{2,05}S$). Beide Schichten weisen jedoch die n-Leitfähigkeit auf, was dem Überschuß an Silber entsprechen würde [4].

Wie ersichtlich, unterliegt infolge der Silberionen- und Elektronendiffusion, der Überschuß an Schwefel einer Reduktion und wird dadurch verkleinert. In der polykristallinen Zunderschicht wird dadurch ein neues Sulfid gebildet. In diesem Falle ist die Silberdiffusion durch das Kristallgitter, wenn man sie mit der Diffusionsgeschwindigkeit in anderen Festkörpern vergleicht, außerordentlich groß. Bei 444° C wächst die Sulfidschicht mit einer Geschwindigkeit von 1 mm/min. an. Diese Beweglichkeit der Elemente des Kationenteilgitters ist der äußerst starken Fehlordnung des Gitters zuzuschreiben.

BEUTELL hielt im Vakuum eine mit Ag_2S bedeckte Silberplatte bei 450° C und stellte dabei fest, daß längliche Silberkristalle, infolge geringer Temperaturdifferenzen im Ag_2S an kälteren Stellen, schnell anwachsen [5]. Das Experiment von BEUTELL weist darauf hin, daß es eigenartige Thermokräfte gibt, die den elektrischen Thermokräften analog sind, bei welchen aber die Phasengrenze Metall/Sulfid nicht nur von den Elektronen, sondern

auch von den Ionen samt Elektronen überschritten wird. Solch ein Kristall erinnert an einen mit wässeriger Lösung gesättigten Schwamm, in welchem das Anionenteilgitter die Rolle des steifen Gerüstes spielt. Alles spricht dafür, daß im Silbersulfid die sterischen Verhältnisse sowie auch die Diffusionswege sehr kompliziert sind.

Die Goldsulfide sind unbeständig und zerfallen bei Temperaturen über 260° C, wobei freie Elemente gebildet werden. Wenn wir aber eine Gold-

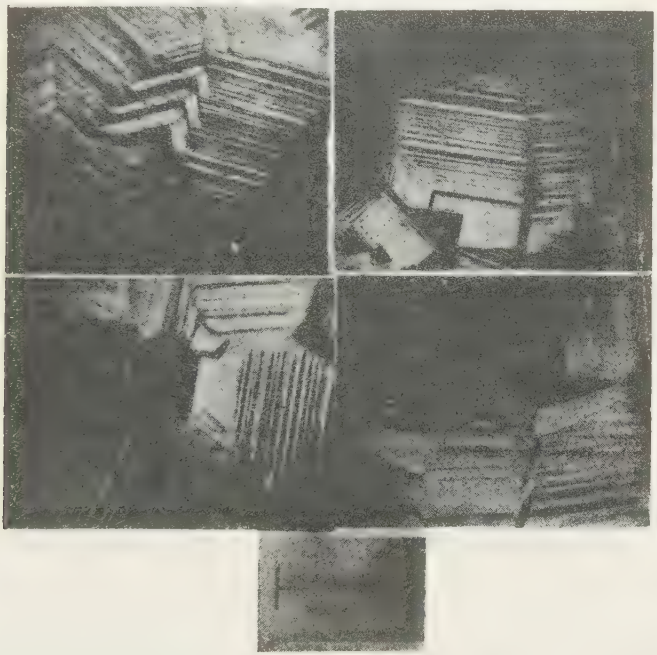


Abb. 1

Kupferlegierung (5% Gold) der Wirkung von Schwefel bei 444° C aussetzen, so finden wir in der äußeren Zunderschicht, die an Schwefel grenzt und infolge der nach außen gerichteten Diffusion des Metalls entstanden ist, eine ziemlich große Goldbeimischung [6]. Diese Goldbeimischung wanderte zusammen mit Kupfer durch das Sulfidgitter und kam nicht dazu, eine eigene Metallphase zu bilden. Es ergibt sich die Frage, ob das Gold in Ionen- oder Atomform in das Kristallgitter eingebaut ist und ev. wie sich das Gleichgewicht zwischen diesen beiden Formen im Kristall gestaltet.

Der Oberfläche des Zunders fließen während des Zunderungsprozesses immer neue Metallionen und neue Elektronen zu, infolgedessen geht dort ein lebhafter Bildungsprozeß von neuen festen Produktschichten und ein Umbau der Kristalle vor sich. Wird ein Kupferblech bei hohen Temperaturen an der

Luft oxydiert, so ist die Oberfläche der aus CuO bestehenden äußeren Zunderschicht grauschwarz und matt. Sobald der metallische Kern verschwunden ist, beginnt die Rekristallisierung der Oberfläche des Zunders und eine deutliche, kristalline, schwarze Struktur entsteht, wobei die Stellen, zu denen der Kern nicht mehr vorhanden ist, sehr stark hervortreten.

Beim langsamem Anwachsen von NiO auf Nickel kann man beobachten, wie der Rekristallisierungsprozeß, während des Wachsens, die Oberhand über dem Bildungsprozeß neuer NiO-Schichten auf der Zunderoberfläche zu

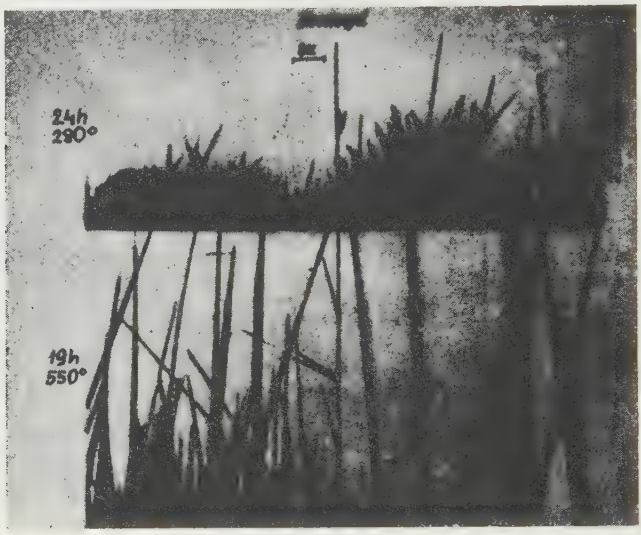


Abb. 2. (Aufn. G. PFEFFERKORN)

gewinnen beginnt. Abb. 1 zeigt einige Mikroaufnahmen der Zunderoberfläche von NiO auf reinem Nickel entstanden bei 1000° C. Der Habitus der Kristalle scheint nicht darauf hinzuweisen, daß sie unmittelbar aus den Metallionen entstehen könnten, welche aus dem Kristallinnern nach außen in das Oxydgitter bis zum Rand des Kristalls hineindiffundieren. Diese Schicht scheint ein polykristallines Produkt zu sein, das unter Mitwirkung der gasförmigen NiO-Phase oder infolge des »Kriecheffektes« gebildet wurde [7].

Es kann hier die Keimbildung neuer Schichten in der Mitte der Kristallebene beobachtet werden. Die Keime entstehen wahrscheinlich an der Stelle, wo dem Keim der neuen Ebene von Schicht zu Schicht der charakteristische, die maximale Zwischenionenbindungsenergie besitzende Strukturdefekt übergeben wird.

Die Entdeckung länglicher, prismatischer, senkrecht auf der Oberfläche des Zunders wachsender Oxyde und Sulfide von Metallen hat bei den Forschern großes Interesse [8, 9] geweckt. Aus Beobachtungen von PFEFFER-

KORN geht hervor, daß das Anwachsen der CuO-Kristalle durch die Bildung neuer Schichten am oberen Prismenteil vor sich geht. Eine ganz ähnliche Schicht erhielten wir bei 90° C im ozonhaltigen Sauerstoff und in einer basischen Lösung des Ammoniumpersulfats [10]. Eine Erklärung der sterischen Faktoren und der Kinetik solchen Wachstums würde einen wesentlichen Fortschritt in der Kristallchemie bedeuten. Abb. 2 und 3 zeigen einige Aufnahmen von PFEFFERKORN der prismenförmigen Oxyde auf Kupfer und Eisen.

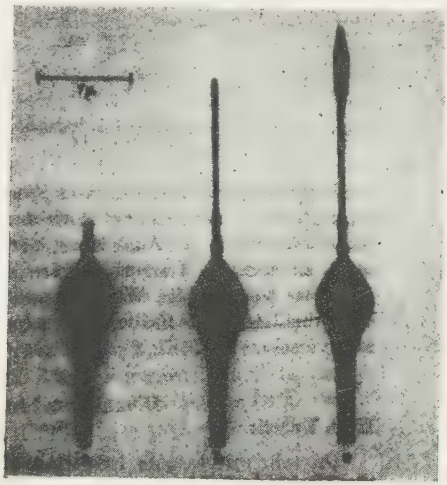


Abb. 3. Wachsen einer Oxydnadel auf Kupfer bei periodischer Erhitzung (Aufn. G. PFEFFERKORN)

Mit weit komplizierteren Verhältnissen haben wir es im Falle von Zundern zu tun, die auf Legierungen entstanden sind.

Die schnelle Entwicklung der Untersuchungsmethoden wird es ermöglichen, Strukturdefekte in Kristallen und ihre Lokalisierung empirisch zu erforschen. Die Raumchemie von BILTZ wird in der Kristallchemie ihre Bedeutung wiedergewinnen. Durch Fortschritte in der Mikroskopie werden die Geheimnisse des Zunderkristallwachstums entdeckt. Die Magnetochemie, radiochemische Methoden und vor allem die Erfindungs- und Beobachtungsgabe der Forscher werden für die Entstehung des Zunders und die Hitzebeständigkeit der Metalle und ihrer Legierungen vielleicht schon bald eine vollkommene Erklärung finden.

ZUSAMMENFASSUNG

Für die Bildung einer neuen, festen und kompakten Phase aus Metallen und oxydierenden Elementen gibt es vorläufig noch keine genügend ausgebaute Theorie, welche imstande wäre, manche Eigenschaften von Zundern, sowie auch die während der Oxydation von Metallen verlaufenden Prozesse zu erklären.

LITERATUR

1. C. Wagner, K. Grünewald: Zeitschr. physik. Chem. (B) **40,** 455 (1938).
2. K. W. Frölich: Zeitschr. Metallkunde **28,** 368 (1936).
3. L. Czerski, S. Mrowec, K. Wallisch, T. Werber: Archiwum Hutnictwa PAN **3** (1958).
4. J. Deren, J. Haber, S. Mrowec, T. Werber: Naturwiss. **45,** 161 (1958).
5. A. Beutell.; Centr. Miner. Geol. **1919,** 14—28.
6. L. Czerski, S. Mrowec, T. Werber: Archiwum Hutnictwa PAN **3** (1958).
7. L. Czerski, F. Franik: Arch. Górnictwa i Hutnictwa **3,** 43 (1955).
8. L. Czerski: Roczniki Chemii **23,** 19 (1949).
9. G. Pfefferkorn: Naturwiss. **40,** 551 (1953); Z. Metallkunde **46,** 204 (1955).
10. L. Czerski, T. Filipowicz: Roczniki Chemii (1958).

CRYSTALLOCHEMICAL PROBLEMS OF THE CORROSION OF METALS

Ł. CZERSKI

(Mining and Metallurgical High School, Kraków, Poland)

Summary

For the time being there is no satisfactory theory for the formation of the new solid compact phase consisting of metals and oxidizing elements, which could satisfactorily interpret certain remarkable properties of metal rusts, and the processes taking place at the oxidation of metals.

КРИСТАЛЛОХИМИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ОКАЛИНЫ МЕТАЛЛОВ

Л. ЦЕРСКИЙ

(Горнопромышленный и металлургический Вуз, г. Краков, Польша)

Резюме

Относительно образования состоящей из металлов и окисляющих элементов новой, прочной, компактной фазы пока не располагаем соответствующим образом построенной теорией, которая удовлетворительно могла бы объяснить отдельные свойства окалин металлов и процессы, происходящие при окислении металлов.

Prof. Dr. Lucjan Czerski; Mickiewicza 30, Kraków, Polen

DARSTELLUNG UND EIGENSCHAFTEN DER DICHLORPHOSPHORSÄURE

H. GRUNZE

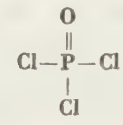
(Deutsche Akademie der Wissenschaften zu Berlin, Institut für Anorganische Chemie, Berlin-Adlershof)

Eingegangen am 9. Juni 1958*

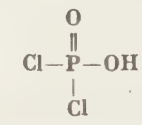
Wenn in dieser Abhandlung über die Darstellung und die Eigenschaften der Dichlorphosphorsäure berichtet werden soll, so geschieht dies nicht nur um einen Beitrag zur präparativen anorganischen Chemie zu liefern, sondern vielmehr um zu demonstrieren, wie entscheidend oftmals die Bindungsstärken einer chemischen Verbindung verändert werden, wenn an ihr Substitutionen vorgenommen werden.

A) Einleitung

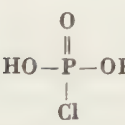
Die Substanz, über deren Darstellung in diesem Vortrag gesprochen werden soll, ist ein Derivat der Phosphorsäure:



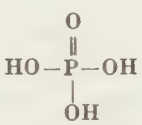
Phosphoroxychlorid



Dichlorphosphorsäure



Monochlorphosphorsäure

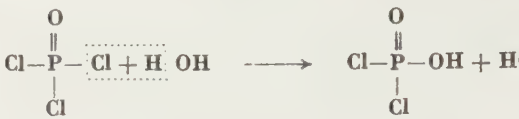


Orthophosphorsäure

Die Verbindung, in der alle drei OH-Gruppen der Phosphorsäure durch Chlor substituiert sind, das Phosphoroxychlorid, ist seit langer Zeit bekannt. Nicht so die Derivate, in denen nur eine bzw. zwei OH-Gruppen der Phosphorsäure durch Chlor ersetzt sind. Von diesen Verbindungen, der Dichlor- und Monochlorphosphorsäure, waren bisher nur einige Ester und Amide dargestellt worden, niemals aber die freien Säuren selbst.

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 16. Mai 1958.

Nun scheint es naheliegend, durch eine partielle Hydrolyse des Phosphoroxychlorides zur Dichlorphosphorsäure gemäß Gleichung (1) zu gelangen, zumal einige Versuchsergebnisse von MEERWEIN und BODENDORF [1] bzw. von ASKITOPOULOS [2] vorlagen, die ein solches Bemühen als aussichtsreich erscheinen ließen.



(1)

MEERWEIN und BODENDORF [1] hatten gefunden, daß nach vollständiger Lösung von Phosphoroxychlorid in Eiswasser — ein Vorgang, der immerhin 15—20 Min. in Anspruch nimmt — zunächst nur etwa 2 Äquivalente Lauge zur Neutralisation der entstehenden Säuren verbraucht werden, während bei sofortiger totaler Hydrolyse des Phosphoroxychlorides zu Orthophosphorsäure und Salzsäure 5 Äquivalente Lauge benötigt würden.

ASKITOPOULOS [2] hatte durch Lösen von Phosphoroxychlorid in kaltem Wasser und sofortiges Versetzen mit essigsaurer Nitronlösung eindeutig das Nitronsalz der Dichlorphosphorsäure darstellen können.

Aus diesen beiden Befunden geht hervor, daß die Dichlorphosphorsäure als Intermediärprodukt bei der Hydrolyse des Phosphoroxychlorides auftritt, und es galt nun die Frage zu klären, ob man die partielle Hydrolyse des Phosphoroxychlorides so lenken konnte, daß man dabei als einziges Hydrolyseprodukt die Dichlorphosphorsäure in reiner Form gewinnen konnte. Dies erwies sich leider als nicht möglich. Hinweise für die Schwierigkeiten, die Dichlorphosphorsäure auf diesem Wege rein herzustellen, erhielten wir schon beim Nacharbeiten der Versuche von MEERWEIN und BODENDORF und ASKITOPOULOS.

Es zeigte sich nämlich, daß nach vollständiger Lösung des Phosphoroxychlorides in Eiswasser nicht nur genau 2 Äquivalente Säure entstanden waren, sondern stets etwa 10—12% mehr. Beim Vergleich dieses Befundes mit den Angaben von MEERWEIN und BODENDORF ergab sich, daß auch in den experimentellen Daten dieser Autoren dieser Mehrbetrag an gebildeten Säureäquivalenten enthalten ist. Das bedeutet aber, daß, noch ehe alles Phosphoroxychlorid in Lösung gegangen war, ein Teil der primär gebildeten Dichlorphosphorsäure weiterhydrolysiert worden ist.

Zum selben Ergebnis kommt man, wenn man Phosphoroxychlorid in kaltem Wasser löst und die gebildete Dichlorphosphorsäure als Nitrondichlorophosphat ausfällt. Man findet dann, daß sich nicht sämtlicher Phosphor in Form des Nitrondichlorophosphates ausfällen läßt, sondern stets ein kleiner Anteil (8—15%) in Lösung bleibt. Auch dieser Befund deutet darauf hin, daß noch während des Umsatzes des Phosphoroxychlorides mit dem Wasser

ein Teil der gebildeten Dichlorphosphorsäure zu Orthophosphorsäure und Salzsäure hydrolysiert wird. Die Instabilität der Dichlorphosphorsäure gegenüber Wasser wird nicht nur in verdünnten wäßrigen Lösungen erkennbar, sondern kommt auch zum Ausdruck, wenn man durch Zugabe von nur einem Mol H_2O pro Mol $POCl_3$ versucht, die Dichlorphosphorsäure darzustellen. Man erhält dabei nach Abgabe von 1 Mol HCl mehr oder weniger viskose Produkte, die zwar vorwiegend aus Dichlorphosphorsäure bestehen, aber auch kleine Mengen von Monochlorphosphorsäure, Monophosphorsäure und nicht umgesetztem Phosphoroxychlorid enthalten. Hat man die Wasserzugabe nicht unter sehr starker Kühlung durchgeführt, so befinden sich in den resultierenden Hydratationsprodukten außer den angegebenen Verbindungen auch noch kleine Anteile an Pyrophosphorylchlorid und Spuren von Trimetaphosphorylchlorid [5].

Da die durch Hydratation von Phosphoroxychlorid erhaltene sogenannte »Dichlorphosphorsäure« trotz stimmender Bruttozusammensetzung Molekeln verschiedener Verbindungen enthält, läßt sie sich auch nicht zur Kristallisation bringen.

Die geschilderten Tatsachen zeigen, daß die Beständigkeit der P—Cl-Bindungen im Phosphoroxychlorid und in der Dichlorphosphorsäure gegenüber dem Angriff des Wassers nicht sehr unterschiedlich sein kann. Zwar wird zunächst bevorzugt die erste P—Cl-Bindung des Phosphoroxychlorides hydrolytisch gespalten, jedoch erfolgt in dem Maße, wie sich durch diese Primärreaktion die Dichlorphosphorsäure anreichert, zunehmend auch eine Hydrolyse der P—Cl-Bindungen der Dichlorphosphorsäure.

An dieser Tatsache ändert sich auch nichts, wenn man die Hydratation des Phosphoroxychlorides bei tiefen Temperaturen durchführt. Man kann dann zwar bereits unterhalb $-20°$ die Komponenten Phosphoroxychlorid und Wasser homogen ineinander lösen, da der Schmelzpunkt des Phosphoroxychlorides durch das Wasser erheblich herabgesetzt wird, jedoch erfolgt unter diesen Bedingungen noch keine chemische Umsetzung unter Chlorwasserstoffentwicklung. Diese erfolgt erst sehr langsam, wenn man die Lösung wiederholt auf etwa $-70°$ abkühlt und nach dem Auskristallisieren des Phosphoroxychlorides wieder auf etwa $-10°$ erwärmt. Bei dieser Manipulation werden geringe Mengen HCl frei, deren Bildung vielleicht auf die beim Auskristallisieren des Phosphoroxychlorides in kleinsten Bereichen auftretenden Erwärmungen zurückzuführen sind. Den gebildeten Chlorwasserstoff kann man in einer mit flüssiger Luft gekühlten Falle kondensieren oder durch Evakuieren entfernen. Die Chlorwasserstoffabgabe schreitet so langsam voran, daß sie auch nach mehreren Tagen noch nicht beendet ist. Sie wird erst beschleunigt und zu Ende gebracht, wenn man auf Temperaturen in Gefrierpunktnähe erwärmt. Auch die in der Kälte hergestellten Hydratationsprodukte des Phosphoroxychlorides stellen entgegen in jüngster Zeit veröffentlichten Anga-

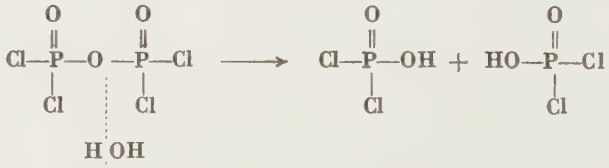
ben von GOUBEAU und SCHULZ [3] keine reine Dichlorphosphorsäure dar, sondern sind durch Orthophosphorsäure und Phosphoroxychlorid verunreinigt. Nachdem unsere Versuche, die Dichlorphosphorsäure durch Hydratation von Phosphoroxychlorid herzustellen, nicht zum Erfolg geführt hatten, beschritten wir einen anderen Weg um zu dieser gewünschten Verbindung zu kommen, und zwar gingen wir dabei vom Pyrophosphorylchlorid aus.

B) Darstellung der Dichlorphosphorsäure

Das Pyrophosphorylchlorid ist auf Grund seiner Struktur als Tetrachlorid der Diphosphorsäure anzusehen. Diese Auffassung ist jedoch rein formaler Natur, denn es gelingt unter keinen experimentellen Bedingungen, das Pyrophosphorylchlorid durch Reaktion mit Wasser gemäß Gleichung (2) in Diphosphorsäure überzuführen.

(2)

Vielmehr erfolgt bei der Reaktion des Pyrophosphorylchlorides mit Wasser primär immer erst eine hydrolytische Spaltung der P—O—P-Bindung gemäß Gleichung (3) unter Bildung von Dichlorphosphorsäure:



(3)

Damit eröffnete sich die Möglichkeit, die Dichlorphosphorsäure in reiner Form durch Hydratation des Pyrophosphorylchlorides darzustellen. Voraussetzung hierfür mußte es jedoch sein, eine sekundäre Hydrolyse der gebildeten Dichlorphosphorsäure auszuschließen. Die experimentelle Prüfung dieses Problems zeigte, daß sich diese Forderung durch Arbeiten bei tiefen Temperaturen verwirklichen ließ.

In Tabelle I sind neben den für die Dichlorphosphorsäure berechneten Werten die Analysendaten der Hydratationsprodukte des Pyrophosphorylchlorides wiedergegeben. Die Hydratationsprodukte wurden durch Zutropfen von genau 1 Mol H_2O pro Mol Pyrophosphorylchlorid erhalten, wobei das Pyrophosphorylchlorid auf die in der Tab. I angegebenen Temperaturen erhitzt

bzw. abgekühlt wurde. Aus den analytisch erhaltenen Cl- und P-Werten wurden zur anschaulicheren Charakterisierung der Hydratationsprodukte die Cl : P- und OH : P-Verhältnisse und das Verhältnis der Brückensauerstoffatome zu den Phosphoratomen (—O— : P) berechnet. (Das —O— : P-Verhältnis des als Ausgangssubstanz verwendeten Pyrophosphorylchlorides ist, wie sich leicht aus den Strukturformen ablesen läßt, 0,5.)

Tabelle I

	% P	% Cl	Cl : P	OH : P	—O— : P
+50°	24,46	49,51	1,769	0,790	0,220
+23°	23,46	52,08	1,940	0,868	0,096
0°	23,36	52,37	1,959	0,873	0,084
−40°	23,00	52,46	1,993	1,000	—
$H[PO_2Cl_2]$ ber.	22,97	52,57	2,000	1,000	—

Aus den in Tab. I wiedergegebenen Analysendaten geht hervor, daß sich bei Temperaturen oberhalb 0° durch Hydratation von Pyrophosphorylchlorid keine reine Dichlorphosphorsäure herstellen läßt, weil die Sekundärhydrolyse der zunächst gebildeten Dichlorphosphorsäure noch zu stark in Erscheinung tritt. Da für diese Sekundärhydrolyse ebenfalls Wasser beansprucht wird, ist nicht mehr genügend Wasser vorhanden, um sämtliche P—O—P-Bindungen des Pyrophosphorylchlorides hydrolytisch zu spalten. Als Folge dieser Vorgänge enthalten alle oberhalb 0° hergestellten Hydratationsprodukte neben dem Hauptbestandteil Dichlorphosphorsäure auch die Hydrolyseprodukte dieser Verbindung Monochlorphosphorsäure und Monophosphorsäure, sowie noch unzersetztes Pyrophosphorylchlorid. Außerdem sind in den bei höheren Temperaturen hergestellten Produkten stets kleine Mengen von Trimetaphosphorylchlorid enthalten, deren Bildung auf eine Kondensation der Dichlorphosphorsäure unter HCl-Abspaltung zurückzuführen ist. Mit abnehmender Temperatur treten die Sekundärreaktionen mehr und mehr in den Hintergrund — beim Übergang von +50° auf 0° steigt das Cl : P-Verhältnis des Hydratationsproduktes von 1,769 auf 1,959, während das —O— : P-Verhältnis, das ja ein Maß für die Menge der noch vorhandenen kondensierten Phosphorylchloride darstellt, von 0,220 auf 0,084 zurückgeht. Schließlich wird, wenn man die Komponenten Wasser und Pyrophosphorylchlorid unterhalb −30° miteinander reagieren läßt, ein Produkt erhalten, dessen Analysendaten innerhalb der Fehlergrenzen mit den für die Dichlorphosphorsäure berechneten übereinstimmen.

C) Eigenschaften der Dichlorphosphorsäure

Die durch Hydrolyse von Pyrophosphorylchlorid hergestellte Dichlorphosphorsäure läßt sich durch Abkühlen auf −40 bis −50° vollständig zur Kristallisation bringen, wobei der Beginn der Kristallisation durch leichtes Reiben der inneren Gefäßwand mit einem Thermometer oder Glasstab eingeleitet werden kann. Jedoch ist diese Manipulation nicht unbedingt erforderlich, da nach einigem Stehen die Kristallisation auch ohne äußeres Zutun spontan einsetzt.

Der Schmelzpunkt der oft in Form von großen, dicken Nadeln anfallenden Dichlorphosphorsäure liegt bei −28° C.

Die Dichte der Dichlorphosphorsäure wurde pyknometrisch zu $D_4^{+25} = 1{,}686$ ermittelt.

Die Dichlorphosphorsäure ist oberhalb ihres Schmelzpunktes eine relativ leichtbewegliche Flüssigkeit, die sich in dieser Hinsicht ganz markant von allen »Dichlorphosphorsäurepräparaten«, die durch Hydratation von Phosphoroxychlorid hergestellt wurden, unterscheidet. Die letztgenannten Präparate weisen wegen ihres Gehaltes an Monophosphorsäure stets eine erhebliche Viskosität auf.

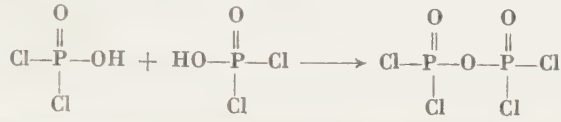
Die Dichlorphosphorsäure löst sich farblos in Kohlenstofftetrachlorid, Chloroform, Alkohol, Äther und Benzol. In Toluol erfolgt zunächst glatte Lösung, dann zunehmende Rotfärbung und Abscheidung einer öligen Phase. Möglicherweise wird die CH_3-Gruppe des Toluols durch die Dichlorphosphorsäure chloriert. Ähnliche Vorgänge spielen sich vielleicht auch bei der Reaktion mit Benzin ab, in dem die Dichlorphosphorsäure unlöslich ist, sich aber sofort tiefdunkelrotbraun färbt. Auch in Schwefelkohlenstoff ist die Dichlorphosphorsäure unlöslich, wobei eine allmähliche Rotbraunfärbung auftritt. In Aceton löst sich die Dichlorphosphorsäure zunächst auf, es setzt jedoch bald eine Verfärbung der Lösung über gelb nach rot ein.

Beim Lösen in Wasser wird die Dichlorphosphorsäure, wie bereits erwähnt, relativ schnell zu Monophosphorsäure und Salzsäure hydrolysiert. Dagegen ist die reine Dichlorphosphorsäure bei Zimmertemperatur und Ausschluß von Luftfeuchtigkeit längere Zeit beständig.

Zum Schluß seien noch einige Worte zur thermischen Zersetzung der Dichlorphosphorsäure gesagt:

Die thermische Zersetzung der Dichlorphosphorsäure führt beim Erhitzen unter normalem Druck zum Teil zu anderen Produkten, als wenn man die Zersetzung unter vermindertem Druck vornimmt. Beim Erhitzen der Dichlorphosphorsäure in einer Vakuumdestillationsapparatur unter einem Druck von 12 mm erfolgt bis zu Temperaturen von etwa 250° praktisch keine Zersetzung. Beim weiteren Erhitzen auf etwa 300° geht schließlich langsam ein Destillat über, das sich auf Grund der Analyse als reines Pyrophosphoryl-

chlorid erweist ; das bedeutet aber, daß beim Erhitzen unter vermindertem Druck zunächst eine Kondensation der Dichlorphosphorsäure unter Wasserabspaltung nach Gleichung (4) erfolgt.



(4)

Diese Reaktion stellt eine Umkehr der Bildungsgleichung für die Dichlorphosphorsäure dar. Während die Dichlorphosphorsäure bei tiefer Temperatur aus ihrem Anhydrid, dem Pyrophosphorylchlorid, durch Zugabe von Wasser gebildet wird, ist es, wie sich nun zeigte, auch möglich, durch Erhitzen im Vakuum aus der Dichlorphosphorsäure wieder Wasser abzuspalten und das Anhydrid der Dichlorphosphorsäure zurückzubilden. Allerdings kann die Rückreaktion nicht quantitativ durchgeführt werden, da durch sehr bald einsetzende Sekundärreaktionen auch andere Produkte gebildet werden. Immerhin ist es uns gelungen, die Ausbeute an Pyrophosphorylchlorid dadurch auf etwa 35% zu erhöhen, daß wir durch die unter vermindertem Druck erhitzte Dichlorphosphorsäure Chlorwasserstoff leiteten. Durch diese Maßnahme wurde die Temperatur, bei der die Dichlorphosphorsäure unter Wasserabspaltung kondensiert, um über 100° erniedrigt und die erst bei höheren Temperaturen einsetzenden Sekundärreaktionen wurden dadurch unterdrückt. Erhitzt man die Dichlorphosphorsäure im Vakuum, ohne HCl einzuleiten, so kann man den Beginn der Sekundärreaktionen sehr leicht daran erkennen, daß die erhitzte Dichlorphosphorsäure stark zu schäumen beginnt und die Temperatur des Destillats, die zunächst beim Übergang des Pyrophosphorylchlorides zwischen 85 und 90° lag, auf tiefere Werte absinkt. Analysiert man nunmehr das übergehende Destillat, so stellt man überraschenderweise fest, daß in ihm neben Pyrophosphorylchlorid große Mengen Phosphoroxychlorid enthalten sind.

Das Auftreten von Phosphoroxychlorid im Destillat läßt sich wie folgt erklären :

Bei der Primärreaktion, der Pyrophosphorylchloridbildung nach Gleichung (4) wird Wasser frei. Dieses Wasser kann aus der Dichlorphosphorsäure unter Bildung von Monochlorphosphorsäure Chlorwasserstoff in Freiheit setzen, und der so entstandene Chlorwasserstoff kann nun die Bildung des im Destillat festgestellten Phosphoroxychlorides bewirken, wobei theoretisch zunächst zwei verschiedene Wege in Betracht kommen :

1. Spaltung der P—O—P-Bindung des primär gebildeten Pyrophosphorylchlorides nach Gleichung (5)

$$P_2O_3Cl_4 + HCl \rightarrow POCl_3 + POCl_2OH \qquad (5)$$

2. »Chlorierung« der Dichlorphosphorsäure unter Austritt von Wasser nach Gleichung (6)

$$POCl_2OH + HCl \rightarrow POCl_3 + H_2O \qquad (6)$$

Bei der experimentellen Überprüfung dieser Frage zeigte sich, daß die Bildung des Phosphoroxychlorides nicht nach der Gleichung (5), sondern wahrscheinlich durch Chlorierung der Dichlorphosphorsäure erfolgt.

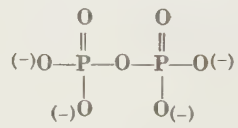
Bei der thermischen Zersetzung unter normalem Druck erfolgt primär eine Kondensation der Dichlorphosphorsäure unter HCl-Abspaltung, wobei Trichlordiphosphorsäure [Gleichung (7)] und Trimetaphosphorylchlorid [Gleichung (8)] gebildet werden

$$2\ POCl_2OH \rightarrow P_2O_3Cl_3OH + HCl \qquad (7)$$

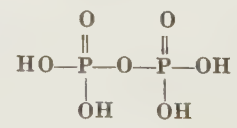
$$P_2O_3Cl_3OH + POCl_2OH \rightarrow P_3O_6Cl_3 + 2\ HCl \qquad (8)$$

Der dabei in Freiheit gesetzte Chlorwasserstoff bewirkt wiederum eine »Chlorierung« der Dichlorphosphorsäure unter Bildung von Phosphoroxychlorid.

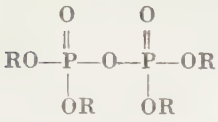
Zusammenfassend läßt sich zum Problem der Reindarstellung der Dichlorphosphorsäure sagen, daß die Darstellung durch eine partielle Hydrolyse des Phosphoroxychlorides nicht möglich ist, weil die P—Cl-Bindungen des Phosphoroxychlorides und der Dichlorphosphorsäure gegenüber dem Angriff des Wassers sich zu ähnlich verhalten. Offenbar wird der Bindungscharakter der P—Cl-Bindungen im Phosphoroxychlorid durch die Substitution eines Chloratoms durch eine Hydroxylgruppe nicht entscheidend verändert. Die Situation im Falle der Hydrolyse des Pyrophosphorylchlorides ist anders. In dieser Verbindung hat das Wasser die Möglichkeit, an zwei von vornherein verschiedenen Bindungen anzugreifen, an der P—Cl-Bindung und an der P—O—P-Bindung, und das Experiment hat gezeigt, daß die P—O—P-Bindung gegenüber dem Wasser erheblich labiler ist als die P—Cl-Bindung. Diese Tatsache ist durchaus nicht selbstverständlich und war daher von vornherein nicht zu erwarten, denn es sei nur daran erinnert, daß die P—O—P-Bindung in vielen Verbindungen, z. B. in den kondensierten Phosphaten, gegenüber Wasser recht stabil ist. Eine wäßrige Lösung von neutralem Natriumpyrophosphat, in der das Diphosphatanion vorliegt (9), läßt sich stundenlang kochen, ohne daß die P—O—P-Bindung hydrolysiert wird. Weniger stabil ist die P—O—P-Bindung schon in der Pyrophosphorsäure (10), und sie wird vollends labil in den Pyrophosphorsäureestern (11) und im Pyrophosphorylchlorid (12). Offenbar wird die P—O—P-Bindung um so schwächer, je mehr die Möglichkeiten zum mesomeren Bindungsausgleich im Molekül zurückgedrängt werden.



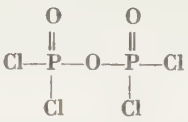
(9)



(10)



(11)



(12)

Auf jeden Fall bilden die Pyrophosphorsäure und ihre Derivate ein anschauliches Beispiel für den Einfluß der Substituenten auf die Bindungsstärke. Das Sauerstoffion, die Hydroxylgruppe, die Estergruppe und das Chloratom erniedrigen die Stärke der P—O—P-Bindung um verschiedene Beträge. SZABÓ, der den Einfluß der Substituenten auf die Bindungsstärke bei den Kohlenstoffverbindungen ausführlich untersucht hat [4], hat den Begriff Beeinflussungs-D e k r e m e n t geschaffen, der ein quantitatives Maß für den bindungsschwächenden Einfluß der Substituenten darstellt. Es wäre sicher interessant, wenn man auch in der anorganischen Chemie die Dekremente verschiedener Substituenten berechnen könnte.

LITERATUR

1. H. MEERWEIN, K. BODENDORF: Ber. dtsch. chem. Ges. **62**, 1952 (1929).
2. K. J. ASKITOPOULOS: Praktika Akad. Athenon **18**, 146 (1943).
3. J. GOUBEAU, P. SCHULZ: Z. anorg. allg. Chem. **294**, 224 (1958).
4. Z. G. SZABÓ: Z. f. Elektrochemie **61**, 1083 (1957).
5. H. GRUNZE: Z. anorg. allg. Chemie im Druck.

ZUSAMMENFASSUNG

Durch quantitative Hydrolyse der P—O—P-Bindung des Pyrophosphorylchlorides $P_2O_3Cl_4$ mit der berechneten Menge Wasser läßt sich bei Temperaturen unter —30° C reine, kristallisierbare Dichlorphosphorsäure $H[PO_2Cl_2]$ darstellen.

Während die Dichlorphosphorsäure beim Erhitzen im Vakuum unter gleichzeitigem Durchleiten von Chlorwasserstoff intermolekular Wasser abspaltet und dadurch wieder in ihr Anhydrid $P_2O_3Cl_4$ übergeht, zersetzt sie sich beim Erhitzen unter Atmosphärendruck vorwiegend unter HCl-Abspaltung.

Der Einfluß der Substituenten auf die Bindungsstärke der P—O—P-Bindung wird diskutiert.

PREPARATION AND PROPERTIES OF DICHLORO-PHOSPHORIC ACID

H. GRUNZE

(Institute for Inorganic Chemistry, German Academy of Sciences, Berlin-Adlershof)

Summary

Pure, crystallizable dichloro-phosphoric acid $H[PO_2Cl_2]$ can be prepared by subjecting pyrophosphoryl chloride $P_2O_3Cl_4$ to quantitative hydrolysis with the theoretical quantity of water at temperatures below —30°, in order to split the bond P—O—P.

On heating dichlorophosphoric acid under reduced pressure in a current of hydrogen chloride gaseous, intermolecular water is liberated and the acid reconverts into the anhydride $P_2O_3Cl_4$. When, however, dichlorophosphoric acid is heated under atmospheric pressure, HCl is splitted to a dominant extent.

The effect of substituents on the bond strength of the bond P—O—P is discussed in detail.

ПОЛУЧЕНИЕ И СВОЙСТВА ДИХЛОРФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Х. ГРУНЦЕ

(Институт неорганической химии Берлинской Германской Академии Наук, Берлин—Адлерсгоф)

Резюме

Чистую, кристаллизируемую дихлорфосфорную кислоту $H[PO_2Cl_2]$ можно получить таким образом, что хлористый пирофосфорил ($P_2O_3Cl_4$) подвергают количественному гидролизу с расчитанным количеством воды при температуре ниже —30° с целью отщепления связи P—O—P.

При подогреве в вакууме и одновременном пропускании хлореводорода дихлорфосфорная кислота отдает межмолекулярную воду и таким образом превращается вновь в ангидрид ($P_2O_3Cl_4$). Но в случае нагревания дихлорфосфорной кислоты при атмосферном давлении преобладает отщепление HCl.

Детально обсуждается влияние заместителя на прочность связи P—O—P.

Dr. Herbert GRUNZE; Berlin-Adlershof, Rudower Chaussee.

ÜBER EINIGE REGELMÄSSIGKEITEN IN DER THERMOCHEMIE ANORGANISCHER VERBINDUNGEN

A. F. KAPUSTINSKY

(Abteilung für Chemische Wissenschaften, Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau)

Eingegangen am 3. Juni 1958*

Das Gebiet der modernen anorganischen Thermochemie umfaßt eine Fülle von Beobachtungsangaben. Zu einer Systematisierung dieses Materials, zu seiner Deutung sowie zur Interpolation und Extrapolation, um Werte, die bis jetzt unbekannt sind, vorauszusehen, tragen gleichzeitig mit solchen allgemein bekannten grundlegenden Gesetzen wie das HESS-Gesetz auch verschiedene halbempirische und empirische Gesetzmäßigkeiten und Regeln bei. Der Behandlung einiger von diesen Verallgemeinerungen ist auch mein Bericht gewidmet.

Es soll in erster Linie das Gesetz der ständigen Differenzen erwähnt werden, das schon seit langem,noch von FAVRE und SILBERMAN her, also schon in der ersten Hälfte des neunzehnten Jahrhunderts bekannt war und das sogar in den alten Kursen der Thermochemie behandelt wurde. Für verdünnte Lösungen starker Elektrolyte gilt es beinahe ausnahmslos. Seinen Inhalt könnte man am einfachsten mittels der Termini der modernen Theorie am Beispiel der Salze mit gleichem Anion zeigen :

$$\left.\begin{aligned} Sr_{krist} + Cl_{2gas} + aq &= Sr^{\cdot\cdot}\,aq + 2\,Cl^{-}\,aq + Q_1 \\ Ca_{krist} + Cl_{2gas} + aq &= Ca^{\cdot\cdot}\,aq + 2Cl^{-}\,aq + Q_2 \end{aligned}\right| -$$

$$Sr_{krist} - Ca_{krist} = Sr^{\cdot\cdot}\,aq - Ca^{\cdot\cdot}\,aq + (Q_1 - Q_2)$$

Die erhaltene Differenz der Wärmeeffekte ist also gleich der Differenz zwischen den Bildungswärmen der Kationen :

$$\left.\begin{aligned} Sr_{krist} + aq &= Sr^{\cdot\cdot}\,aq + 20 + q_1 \\ Ca_{krist} + aq &= Ca^{\cdot\cdot}\,aq + 20 + q_2 \end{aligned}\right| -$$

$$Sr_{krist} - Ca_{krist} = Sr^{\cdot\cdot}\,aq - Ca^{\cdot\cdot}\,aq + (q_1 - q_2)$$

* Vortrag, angemeldet für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker Budapest, Mai 1958.

Vergleichen wir die beiden Formeln, so ergibt sich das Endresultat:

$$Q_1 - Q_2 = q_1 - q_2 = \text{const.}$$

Tabelle I

Differenzen Q_1-Q_2 sind in Kilocalorien angeführt

1. MeF—MeCl

Me:	Li	Na	K	Rb	Cs
Q_1-Q_2:	38,51	38,51	39,70	38,51	38,51

2. MeCl—MeBr

Me:	Li	Na	K	Rb	Cs
Q_1-Q_2:	11,02	11,02	10,83	11,02	11,02

3. MeBr—MeJ

Me:	Li	Na	K	Rb	Cs
Q_1-Q_2:	15,30	15,30	14,50	15,30	15,30

Das bedeutet, daß die Differenzen zwischen den Bildungswärmen der Elektrolyte mit gleichem Ion nicht von der Natur des gemeinsamen Ions abhängen, sondern den Differenzen zwischen den Bildungswärmen der ungleichen Ionen gleich und darum konstant sind. Wie gut diese Konstanz verwirklicht wird, ist aus dem Beispiel der Halogenide ersichtlich (Tabelle I).

Für schwache Elektrolyte und für die entsprechenden Reaktionen in fester und gasförmiger Phase gilt diese Regel selbstverständlich viel weniger.

Eine interessante Regel hat BERKENHEIM [2] vorgeschlagen. Sie ist vollkommen der bekannten Triadenregel von DÖBEREINER für Atomgewichte analog. Die Bildungswärme pro Äquivalentgewicht ist nach dieser Regel das arithmetische Mittel der Bildungswärmen der Verbindungen der Elemente, die im periodischen System vor und nach dem in Frage kommenden Element stehen. So z. B.:

$$\underset{}{NaCl} \qquad \underset{2}{\overline{MgCl_2}} \qquad \underset{3}{\overline{AlCl_3}}$$

$$Q = 97{,}9 \quad \begin{matrix}\text{arithmetisches Mittel} \\ 75{,}8\end{matrix} \quad 53{,}6$$

Der Versuch ergab: 75,5.

Diese Regel wird jedoch nicht immer bestätigt. So ist das arithmetische Mittel der Bildungswärmen von Aluminium- und Indiumoxyd gleich 310, die Bildungswärme des Galliumoxyds hingegen anstatt dieses Wertes nur 256.

Der bekannte deutsche Thermochemiker WALTER ROTH [3] und seine Schule behandelten diese Frage viel umfassender. ROTH betrachtete als erster die Bildungswärmen systematisch nach Gruppen und Perioden des periodischen Systems der Elemente. Die Kurven, die er erhielt, haben nicht nur den periodischen Charakter der Veränderung der Bildungswärmen von entsprechenden Verbindungen bestätigt, sondern dienten auch als Leitfaden für die Revidierung einer Reihe von thermochemischen Konstanten.

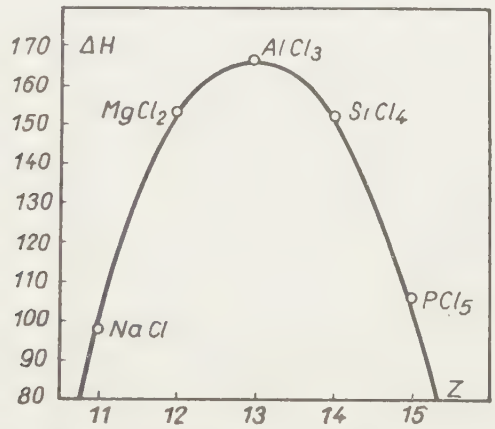


Abb. 1. Die Abhängigkeit der Bildungswärme ($Q = -\Delta H_{298}$), in Kilokalorien ausgedrückt von der Ordnungszahl der Kationen (Z). Auf der Abb. sind die Werte für Chloride der Elemente der 3. Periode des Mendelejewsystems angeführt

Viel später gelang es uns [4] festzustellen, daß die Mehrzahl der komplizierten Kurven von ROTH auf einfache lineare Abhängigkeiten zurückgeführt werden kann. Dazu wurde der einfache Funktionstyp benutzt, der in der Thermodynamik (Isochore), Kinetik (ARRHENIUS-Gleichung) und auf anderen Gebieten der physikalischen Chemie ziemlich verbreitet ist:

$$\log x = \frac{a}{y} + b$$

Dieser exponentielle Ausdruck kann für die Thermochemie in folgender Form geschrieben werden:

$$\log Z = A\frac{Q}{W} + B$$

wobei $\frac{Q}{W}$ die Bildungswärme pro Grammäquivalent und Z die Ordnungszahl

des Elementes in der Reihe der zu vergleichenden Verbindungen desselben Typus ist. Es dürfen aber nur Elemente verglichen werden, die ihrer Elektronenstruktur nach analog sind, dabei wird der Vergleich sowohl nach Gruppen als auch nach Perioden des MENDELEJEFF-Systems durchgeführt. Wie einfacher dabei das komplizierte Bild der thermischen Effekte wird, ist aus folgendem

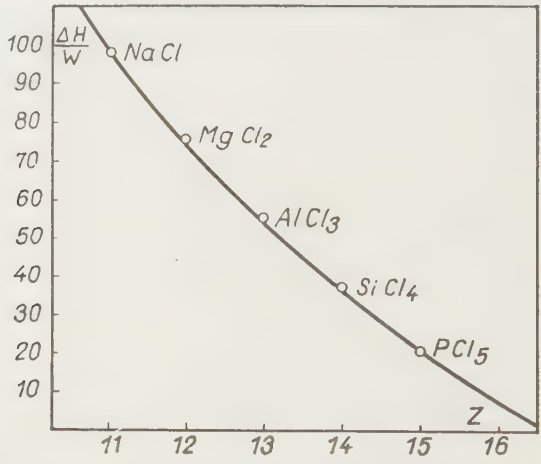


Abb. 2. Dasselbe, wie Abb. 1. Auf der Ordinatenachse sind die Bildungswärmen pro Grammäquivalent der Verbindung angegeben

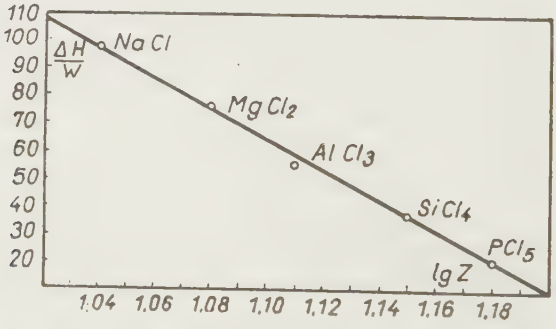


Abb. 3. Dasselbe, wie Abb. 2. Auf der Abszissenachse sind die Logarithmen der Ordnungszahlen der Kationen angegeben

Beispiel zu ersehen: Auf Abb. 1 wird die Abhängigkeit der Bildungswärmen der Chloride der Elemente der dritten Periode von der Ordnungszahl gezeigt.

Nach Abb. 2 erhalten wir eine einfachere Kurve, wenn wir dieselben Werte pro Grammäquivalente darstellen.

Und schließlich, wenn wir anstatt der Ordnungszahl des Elementes ihren Logarithmus nehmen, so ergibt das im Einklang mit der obigen Glei-

chung eine lineare Abhängigkeit, die sich, nebenbei gesagt, sowohl für eine Interpolation als auch für eine Extrapolation ziemlich gut eignet (siehe Abb. 3).

Die Genauigkeit dieser Regel, die wir das Gesetz der thermochemischen Logarithmik genannt haben, ist nicht immer befriedigend. Wichtig ist ihre prinzipielle Seite, denn diese Regel stellt zum ersten Male, wenn auch noch in grober Form, den Zusammenhang zwischen den Bildungswärmen und den zwei wichtigsten Charakteristiken der Elemente fest, und zwar ihrer Stelle im periodischen System (bestimmt durch die Ordnungszahlen) und ihrem Oxydationszustand (bestimmt durch die Valenzen).

Eine eingehendere Betrachtung dieser Abhängigkeiten [5] zeigt, daß sich die s, p, d und f-Charakteristiken der Valenzelektronen auf die thermischen Eigenschaften der Verbindungen wesentlich auswirken.

Es handelt sich um die sogenannte »sekundäre Periodizität«, die schon im Jahre 1915 BIRON [6] anhand der aus der Thermochemie entnommenen Beispiele entdeckt hat. Laut BIRON verändern sich die Eigenschaften innerhalb jeder Gruppe nicht monoton, sondern ihrerseits periodisch. Darum erhalten wir anstatt direkter Abhängigkeiten wie auf Abb. 3 einen, wenn auch schwach ausgeprägten, zickzackähnlichen Gang. Manchmal ist er so wenig bemerkbar, daß er die Fehler der thermochemischen Messungen nicht übersteigt ; manchmal aber ist er größer als diese Fehler, und das muß berücksichtigt werden.

PAULING [7] hat bei der Entwicklung seiner Theorie der chemischen Bindung für die Errechnung der Bildungswärmen von einfachen binären Molekülen eine einfache Formel vorgeschlagen, die die Elektronegativität der Atome A und B, bezeichnet durch X_A und X_B, enthält :

$$Q = 23\,\Sigma\,(X_A - X_B)^2 - 55 \cdot n_N - 24 \cdot n_O$$

Die zwei zusätzlichen Glieder, die hier erscheinen, gelten für Verbindungen, welche Stickstoff und Sauerstoff enthalten. Darin sind n_N und n_O die Atomzahlen des Stickstoffs und Sauerstoffs, die Zahlen 55 und 24 tragen den Dissoziationswärmen der zweiatomigen Moleküle dieser Stoffe Rechnung.

PAULING hat aus thermochemischen experimentellen Werten die Elektronegativitäten vieler Elemente errechnet (Tabelle II), und dies erlaubt seine

Tabelle II

Die Elektronegativitäten der Atome nach PAULING

H	2,1								
Li	1,0	Na	0,9						
Be	1,5	Mg	1,2	Ca	1,0				
B	2,0	Al	1,5	Sc	1,3	Sr	1,0	Ba	0,9
C	2,5	Si	1,8	Ti	1,6	Y	1,3		
N	3,0	P	2,1	Ge	1,7	Zr	1,6		
O	3,5	S	2,5	As	2,0	Sn	1,7		
F	4,0	Cl	3,0	Se	2,4	Sb	1,8		
		K	0,8	Br	0,8	Te	2,1		
				Rb	0,8	I	2,4		
						Cs	0,7		

Formel für eine Reihe von Vorhersagen zu verwerten. Leider ergibt sie nicht genügend präzise Resultate und erlaubt außerdem keine endothermischen Effekte vorauszusehen.

Die Frage der Elektronegativitäten der Atome wurde von HAÏSSINSKY [8], der diese Konstanten für eine größere Zahl von Elementen errechnet hat, weiterentwickelt.

Dies ist zum Teil mit der Kompliziertheit der Standardbedingungen der Thermochemie verbunden. Darum gingen wir an die Frage etwas anders heran [9], und zwar, wir nahmen als Standard die Ausgangselemente in der Form gasförmiger Ionen und das Produkt im Kristallzustand an.

In diesem Fall stellt die Bildungswärme die Energie des Kristallgitters dar. Anstatt der Formel von PAULING erhalten wir:

$$U = \Sigma\ (R_A - R_B)$$

wo U – die Energie des Ionenkristallgitters, R_A und R_B die sogenannte »kristallchemische Elektronegativität« ist, die ebenso aus den experimentellen Abschätzungen der Kristallgitterenergie errechnet wird (Tab. III). Diese Formel oder, genauer gesagt, ihre Anwendbarkeit ist auf das Gebiet der heteropolaren Kristallgitter beschränkt.

Tabelle III

Die Elektronegativitäten der Ionen nach Verfasser

Li^{+} 16,5	Be^{++} 21,2	B^{+++} 24,4	C^{4+} 30,2	As^{5+} 29,2
Na^{+} 15,6	Mg^{++} 19,7	Al^{+++} 23,0	Si^{4+} 26,6	Sb^{5+} 28,0
K^{+} 14,8	Ca^{++} 18,6	Sc^{+++} 21,3	Ti^{4+} 25,0	Bi^{5} 27,6
Cu^{+} 17,5	Zn^{++} 20,0	Ga^{+++} 22,8	Sn^{4+} 24,2	
Cu^{++} 19,6	Sr^{++} 18,1	In^{+++} 22,2	Pb^{4+} 24,8	Fe^{++} 19,9
Rb^{+} 14,5	Cd^{++} 19,0	La^{+++} 20,1	Pb^{++} 18,0	Co^{++} 20,0
Ag^{+} 16,8	Ba^{++} 17,6	Tl^{+++} 15,2		Ni^{++} 20,1
Cs^{+} 14,1	Hg^{++} 20,8			

Wir dringen hier in ein Grenzgebiet der Kristallchemie ein. Keinen geringen Nutzen geben dabei die Vorstellungen von den Ionenradien. Sie dienten uns für die Schaffung einer neuen Formel für die Energie der Ionengitter, und mit ihrer Hilfe hat VON ARKEL in seiner interessanten Monographie die Systematisierung der Bildungswärmen von heteropolaren festen Körpern entwickelt.

Wir können aber in unserem kurzen Bericht keine erschöpfende Übersicht aller Regelmäßigkeiten geben, die in den letzten Jahren in der Thermochemie anorganischer Verbindungen entdeckt wurden [10]. Wir wollten lediglich betonen, daß die Ausarbeitung dieses wissenschaftlichen Gebiets für die Schaffung der theoretischen Grundlagen der thermochemischen Wissenschaft von Bedeutung ist.

In Fällen, wenn verschiedene Methoden zu gleichen Resultaten führen, können wir diese benutzen, um noch unbekannte Werte mit Sicherheit vorauszusehen und dadurch auch die Arbeit des Experimentators zu erleichtern.

ZUSAMMENFASSUNG

Die systematische Einteilung bzw. Deutung der Versuchsergebnisse der modernen anorganischen Thermochemie, ferner die Bestimmung der bisher unbekannten Daten durch Interpolation und Extrapolation können — außer den schon bekannten grundsätzlichen Gesetzen wie z. B. das Heß-Gesetz — auch durch gewisse halbempirische und empirische Regeln wesentlich erleichtert werden. Verfasser gibt eine Übersicht der auf diesem Gebiet neuerlich veröffentlichten Regelmäßigkeiten und betont die Wichtigkeit der Entwicklung dieses Gebietes der Wissenschaft, mit Rücksicht auf die Schaffung der theoretischen Grundlagen der Thermochemie.

LITERATUR

1. H. Jahn: Thermochemie (Wien) 1892.
2. A. Berkenheim: Z. physikal. Chem. **136,** 231 (1928).
3. W. Roth: Thermochemie (Berlin) 1932.
4. A. Kapustinsky: Изв. Акад. Наук СССР, отд. Хим. Наук N 6 S. 568—580 und S. 581—589 (1948).
5. S. Shukarew: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **24,** 581 (1954).
6. E. Biron: Ж. русс. физ. хим. общ. (Shurnal russ. phys. chim. obschtchestwa) (russ.) **47,** 964 (1915).
7. L. Pauling: The Nature of Chemical Bond (Ithaca) 1940.
8. M. Haïssinsky: J. de Physique **1946,** 8.; H. Pritchard and H. Skinner: Chemical Reviews **55,** 745 (1955).
9. A. Kapustinsky: Quarterly Reviews **10,** 283 (1956).
10. K. Jatzimirsky: Thermochemie d. Komplexverbindungen. 1956;
O. Kubaschewski and E. Evans: Metallurgical Thermochemistry (London) 1951;
M. Karapetjanz: Ж. физ. хим. (Z. physik. Chemie) **27,** 934 (1954), usw.

ON CERTAIN REGULARITIES IN THE THERMOCHEMISTRY OF INORGANIC COMPOUNDS

A. F. KAPUSTINSKY

(Academy of Sciences, USSR, Moscow)

Summary

The systematic classification, interpretation of the experimental data of modern inorganic thermochemistry, further the determination of so far unknown values by interpolation and extrapolation are facilitated, in addition to the known fundamental rules as *e. g.* the Hess law, also by certain semi-empirical and empirical regularities. The regularities recently published in this field are surveyed by the author, emphasizing the importance of the evolution and development of this field of science from the point of view of establishing the theoretic fundamentals of thermochemistry.

О НЕКОТОРЫХ ЗАКОНОМЕРНОСТЯХ, ОБНАРУЖИВАЮЩИХСЯ В ТЕРМОХИМИИ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ

А. Ф. КАПУСТИНСКИЙ

(Академия Наук СССР, г. Москва)

Резюме

Систематизации и истолкованию экспериментальных данных современной неорганической термохимии, а также определению неизвестных пока данных путем интерполяции и экстраполяции, кроме известных основных закономерностей, каковы например закон Хесса, способствуют также различные полуэмпирические и эмпирические закономерности. Автор приводит детальный обзор сообщенных в последние годы в этой области закономерностей и подчеркивает большую значимость разработки и развития данной отрасли науки с точки зрения создания теоретических основ термохимии.

Prof. Dr. A. F. KAPUSTINSKY; Leninsky Prospekt 14, Moskau V—71, UdSSR.

ОСЦИЛЛОГРАФИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ КИНЕТИКИ ЭЛЕКТРОДНЫХ ПРОЦЕССОВ, ПРОТЕКАЮЩИХ НА ТВЕРДЫХ ЭЛЕКТРОДАХ, ПРИ ПОСТОЯННОЙ ПЛОТНОСТИ ТОКА

В. И. КРАВЦОВ

(Ленинградский Государственный Университет им. А. А. Жданова)

Поступило 25 августа 1958*

Закономерности электродных процессов, протекающих на твердых металлических электродах при осаждении и растворении металлов, до сих пор изучены недостаточно. Основной причиной, затрудняющей исследования подобного рода, являются изменения величины истинной и «активной» поверхности твердых электродов в процессе поляризационных измерений, на что неоднократно указывалось в литературе [1—11].

Ройтер, Юза, Полуян и *Копыл* [5—7] показали, что закономерности электродных процессов, протекающих на металлических электродах, могут быть изучены на основе анализа осциллограмм потенциал-время, снимаемых при включениях (выключениях) постоянного поляризующего тока. Авторы установили, что состояние поверхности предварительно не поляризовавшихся твердых металлических электродов изменяется в процессе съемки осциллограмм. Это обстоятельство искажает осциллограммы и затрудняет их анализ.

Ройтер и сотрудники [5—7] установили, что величина максимумов на анодных осциллограммах включения, обусловленных изменением состояния поверхности электродов (активацией), уменьшается при уменьшении плотности включаемого тока. Следует ожидать, что состояние поверхности металлического электрода, находящегося в равновесии с одноименными ионами, при съемке осциллограмм будет претерпевать тем меньшие изменения, чем меньше будет плотность включаемого поляризующего тока.

Ранее было показано [12], что осциллограммы включения и выключения, снятые в непосредственной близости равновесного потенциала металлического электрода, в случае лимитирующего влияния стадии разряда — ионизации [13] и отсутствии диффузионных ограничений в обеих контактирующих фазах должны подчиняться соответственно уравнениям:

$$\lg\left(1-\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right)=K\,t \qquad (1)$$

и

$$\lg\frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}=K\,t \qquad (2)$$

* Объявленный доклад на юбилейной конференции Общества венгерских химиков, будапешт, в mae 1958 г.

В уравнениях (1) и (2) $\Delta\varphi = \varphi - \varphi_0$, где φ — потенциал электрода в момент времени t, а φ_0 — величина равновесного потенциала электрода; в случае катодных поляризаций $\Delta\varphi < 0$, в случае анодных — $\Delta\varphi > 0$; $\Delta\varphi_\infty$ — сдвиг потенциала электрода, устанавливающийся на электроде после включения поляризующей плотности тока i. Величина $\Delta\varphi_\infty$ в рассматриваемом случае не должна существенно превышать 5 m v. Коэффициент пропорциональности K, стоящий в правой части уравнений (1) и (2), следующим образом связан с величиной тока обмена i_0, емкостью двойного слоя C, плотностью поляризующего тока i и сдвигом потенциала $\Delta\varphi_\infty$:

$$K = -\frac{i_0 \alpha F}{2{,}3RTC} = \frac{i}{2{,}3\Delta\varphi_\infty C} \tag{3}$$

Из сказанного выше следует, что уравнения (1) и (2) могут быть использованы при анализе осциллограмм, снятых в непосредственной близости равновесного потенциала металлического электрода, т. е. в условиях, когда на электроде с соизмеримой скоростью протекают как катодный, так и анодный процессы. Результаты, полученные при анализе осциллограмм включения и выключения небольших поляризаций, в общем случае не могут быть непосредственно распространены на области потенциалов, значительно удаленные от равновесного потенциала металлического электрода. Действительно, в случае твердых электродов при больших поляризациях состояние поверхности электрода, в частности «активность» его поверхности, может существенно отличаться от таковой, отвечающей равновесному потенциалу, что может обусловить изменение тока обмена i_0 и коэффициентов α и β. В соответствии с этим в случае твердых электродов существенный интерес представляют исследования кинетики электродных процессов при потенциалах, значительно удаленных от равновесного потенциала металлического электрода. Подобные исследования можно проводить, анализируя зависимость $\Delta\varphi - t$, отвечающую изменению потенциала электрода во времени при мгновенном изменении плотности поляризующего электрод тока.

Ранее было показано [14], что в условиях, когда на металлическом электроде протекает лишь один электродный процесс, скорость которого определяется стадией разряда-ионизации, осциллограмма переключения $i_1 \rightarrow i_2$ в случае анодной поляризации электрода при переходе от меньшей плотности тока i_1 к большей плотности тока i_2 должна подчиняться уравнению

$$\lg \frac{10^{-\frac{\Delta\varphi}{b_1}} - 10^{-\frac{\Delta\varphi_\infty}{b_1}}}{1 - 10^{-\frac{\Delta\varphi_\infty}{b_1}}} = \frac{i_2}{b_1 C} t, \tag{4}$$

где $\Delta\varphi$ — сдвиг потенциала электрода от значения, отвечавшего исходной плотности тока i_1, а $\Delta\varphi_\infty$ — разница между величинами стационарных по-

тенциалов, отвечающих плотностям тока i_1 и i_2; $b_1 = \frac{2{,}3\,RT}{\beta\,a\,F}$ — константа из уравнения Тафеля для рассматриваемого анодного процесса.

Уравнение для осциллограммы $i_2 \rightarrow i_1$, отвечающей переходу от большей плотности тока к меньшей, приведенное в статье [14], является приближенным. Полное выражение для анодной осциллограммы переключения $i_2 \rightarrow i_1$, имеет следующий вид [15]:

$$\lg \frac{1-10^{-\frac{\Delta\varphi}{b_1}}}{1-10^{-\frac{\Delta\varphi_\infty}{b_1}}} = \frac{i_1}{b_1 c}\,t, \qquad (5)$$

Если скорость анодного процесса, протекающего на электроде, определяется замедленностью процесса ионизации и состояние поверхности электрода в исследуемом интервале потенциалов не изменяется, то анодные осциллограммы переключения должны подчиняться уравнениям (4) и (5). Отклонения экспериментальных осциллограмм от уравнений (4) и (5) в этом случае могут быть обусловлены протеканием «вторичных» процессов на поверхности раздела металл-раствор. «Вторичные» процессы, например, изменение числа активных центров на поверхности твердого электрода, изменение адсорбционных свойств границы раздела металл-раствор и т. д., могут существенно исказать характер кривых $\Delta\varphi - t$, снимаемых при изменении плотности тока, что приведет к затруднениям при их расшифровке.

Уравнения для катодных осциллограмм переключения отличаются от уравнений (4) и (5) лишь тем, что перед величинами $\Delta\varphi$ и $\Delta\varphi_\infty$ стоят противоположные знаки, а вместо константы b_1 анодного процесса стоит константа b катодного процесса.

Ниже будут рассмотрены катодные и анодные осциллограммы, снятые на медном электроде вблизи его равновесного потенциала в растворе 1 N $CuSO_4$ + 1 N H_2SO_4, а также осциллограммы переключения анодных поляризаций, снятые на кобальте в растворе 1 N H_2SO_4 при значительных анодных поляризациях.

Методика измерений

Растворы, использовавшиеся в опытах, готовились из дважды перегнанной серной кислоты и бидестиллята. Сульфат меди дважды перекристаллизовывался и прокаливался при 600°С.

Медные электроды готовились путем электроосаждения меди из исследовавшегося раствора 1N $CuSO_4$ + 1$N$$H_2SO_4$ на электролитическую медь, содержавшую 0,005% примесей. Электролитический кобальт, использовавшийся в настоящей работе, содержал 0,006% примесей.

Съемка осциллограмм производилась при помощи восьмишлейфного осциллографа МПО-2, к которому был смонтирован двухкаскадный усилитель постоянного тока. Опыты были проведены в атмосфере водорода при $t = (25 \pm 0{,}1)$°С. Более подробное изложение методики измерений приведено в работах [16, 12].

Экспериментальные результаты и их обсуждение
Медный электрод

При работе со свежеосажденными медными электродами было установлено, что их поляризуемость возрастает со временем в процессе их выдержки в исследуемом растворе без нагрузки током [12].

Форма катодных и анодных осциллограмм, снимаемых при включениях и выключениях тока, при этом практически не изменялась.

Из осциллограмм, снятых вблизи равновесного потенциала медного электрода в растворе 1 N $CuSO_4$ + 1 N H_2SO_4 ($\varphi_0 = +310$ mv относительно нормального водородного электрода), было установлено, что включение

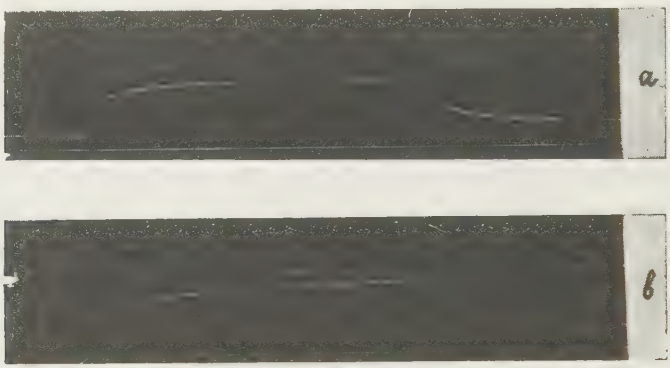


Рис. 1. Осциллограммы, снятые на меди при включении и выключении $i = 0{,}666$ mA/см²:
a — анодная поляризация, сдвиг потенциала 5,8 mV;
b — катодная поляризация, сдвиг потенциала —7,0 mV.
Вверху отметчик времени — 500 Hz.

катодно поляризующей плотности тока приводит к большему сдвигу потенциала электрода, чем включение той же самой анодной плотности тока. При этом в случае включения катодных поляризаций возрастание потенциала электрода наблюдалось на всем заснятом участке осциллограммы включения, что затрудняло установление предельного сдвига потенциала, отвечающего включенной плотности тока.

На рис. 1 приведены фотографии двух характерных осциллограмм, снятых на медном электроде одна непосредственно за другой при включении и последующем выключении соответственно анодной плотности тока $i = 0{,}666$ mA/см² (осциллограмма «*a*») и той же самой катодной плотности тока (осциллограмма «*b*»). Осциллограммы были сняты через 10 минут после выключения большой катодно поляризующей плотности тока ($i = 8$ mA/см²).

Из рис. 1 видно, что как анодная, так и катодная осциллограммы включения имеют качественно аналогичный характер: сразу после включения тока на осциллограммах наблюдается примерно одинаковое изменение

потенциала электрода, после которого (через $\sim 1 \cdot 10^{-2}$ сек) начинается более медленное изменение потенциала электрода во времени. При этом в случае включения катодной плотности тока «медленное» изменение потенциала приводит к сдвигу потенциала электрода на большую величину, чем в случа включения той же самой анодной плотности тока. Из рис. 1 видно, что на осциллограммах выключения также наблюдается два участка, характеризующихся более «быстрым» и более «медленным» изменением потенциала медного электрода во времени. Аналогичные изменения потенциала серебряного электрода при включениях тока наблюдал *Геришер* [17]. *Лоренц* [18] при исследовании механизма поляризации кадмиевого электрода получил на осциллограммах $\Delta\varphi - t$ разграниченные во времени участки, отвечающие установлению электрохимической и концентрационной составляющих поляризации.

В работе автора [12] было показано, что начальные, «быстро» устанавливающиеся сдвиги потенциала $\Delta\varphi_1$, наблюдаемые на осциллограммах, снятых на медном электроде, обусловливаются замедленным протеканием стадии разряда-ионизации.

Для выяснения причин, обусловливающих «медленные» сдвиги потенциала электрода, вблизи равновесного потенциала медного электрода в перемешиваемом и неперемешиваемом электролите компенсационным методом были сняты $i - \varphi$ кривые. При этом оказалось, что угол наклона $\left(\frac{\partial\varphi}{\partial i}\right)_{\varphi=\varphi_0}$ как катодных, так и анодных $i - \varphi$ кривых уменьшается при включении перемешивания ($v = 420$ об/мин) на $\sim 30\,\%$.*

В соответствии с этим «медленные» изменения потенциала электрода, приводившие к установлению на осциллограммах сдвига потенциала $\Delta\varphi_2$, могут быть связаны с изменением концентрации ионов меди у активных участков поверхности медного электрода [10] и, возможно, с изменением активности поверхности медного электрода.

Берзинс и *Делахей* [19] показали, что осциллограммы включения, снятые в непосредственной близости равновесного потенциала металлического электрода, в случае лимитирующего влияния процесса диффузии должны подчиняться линейной зависимости $\Delta\varphi - t^{1/2}$. На рис. 2 в координатах $\Delta\varphi - t^{1/2}$ приведены ранее рассмотренные осциллограммы включения (рис. 1). Из рис. 2 видно, что конечные участки осциллограмм bc и bc', начиная с $t = 2{,}5 \cdot 10^{-2}$ сек, хорошо подчиняются указанной линейной зависимости. При этом линейному участку катодной осциллограммы bc отвечает больший угол наклона, чем аналогичному участку анодной осциллограммы. Начальные участки анодной и катодной осциллограмм ab' и ab, как видно из рис. 2,

* Опыты с перемешиванием, проведенные в атмосфере водорода и азота, дали аналогичные результаты.

различаются в гораздо меньшей степени. Аналогичные результаты были получены при расчетах анодных и катодных осциллограммах, снятых в других опытах.

Определявшаяся по методу *Берзинса* и *Делахея* [19] (путем экстраполяции линейных участков кривых $\Delta\varphi - t^{1/2}$) активационная составляющая поляризации $\Delta\varphi_1$ в пределах погрешности не зависела от направления поляризующего тока и линейно изменялась с изменением его величины. Так, из катодной и анодной осциллограмм, приведенных на рис. 2, были получены значения $\Delta\varphi_1$, соответственно равные 4 mV и 4,1 mV*.

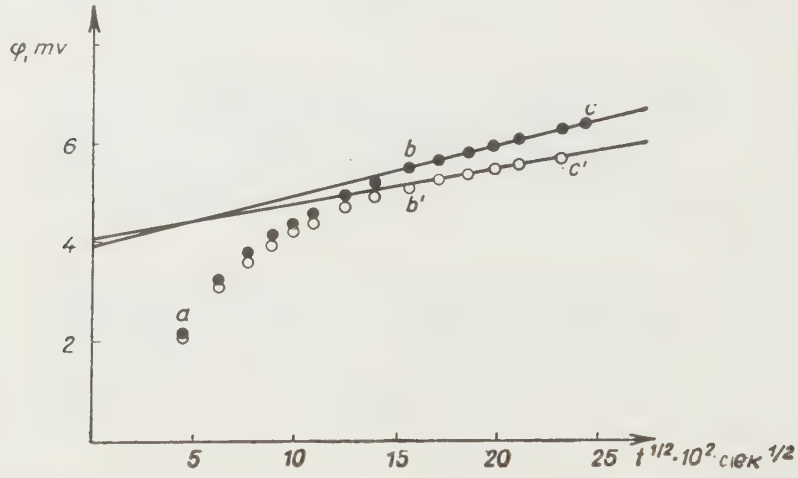


Рис. 2. Осциллограммы, снятые на меди при включении $i = 0{,}666$ mA/см²: *abc* — катодная; *ab'c'* — анодная

На рис. 3 в координатах $\lg\left(1 - \frac{\Delta\varphi}{\Delta\varphi_\infty}\right) - t$ приведены начальные участки катодной и анодной осциллограмм включения ($i = 0{,}666$ mA/см²), рассчитанные при предположении $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 = 4{,}1$ mV (кривые I и II). Из рис. 3 видно, что начальным участкам осциллограмм, в соответствии с уравнением (1), отвечают прямые с незначительно отличающимися углами наклона. Отклонения от линейного хода, наблюдаемые начиная с $t \simeq 6 \cdot 10^{-3}$ сек, в данной трактовке обусловливаются концентрационной поляризацией.

Удовлетворительное подчинение начальных участков катодной и анодной осциллограмм теоретическому уравнению (1) подтверждает предположение о том, что начальные сдвиги потенциала медного электрода $\Delta\varphi_1$ опре-

* При расчете величин $\Delta\varphi_1$ использовались значения емкости электрического двойного слоя C, определявшиеся из начальных углов наклона осциллограмм. Емкость C не зависела от плотности включавшегося тока. В рассматриваемом случае $C = 540\ \mu F/см^2$.

деляются замедленным протеканием стадии разряда-ионизации. Если при расчете осциллограмм включения принять $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2$, то наблюдаются существенные отклонения осциллограмм от теоретического уравнения (1) (кривая III на рис. 3).

Использование значений $\Delta\varphi_1$, определенных из осциллограмм включения, в качестве величин $\Delta\varphi_\infty$ при расчетах осциллограмм выключения также приводит к удовлетворительному подчинению начальных участков кривых выключения теоретическому уравнению (2) [12].

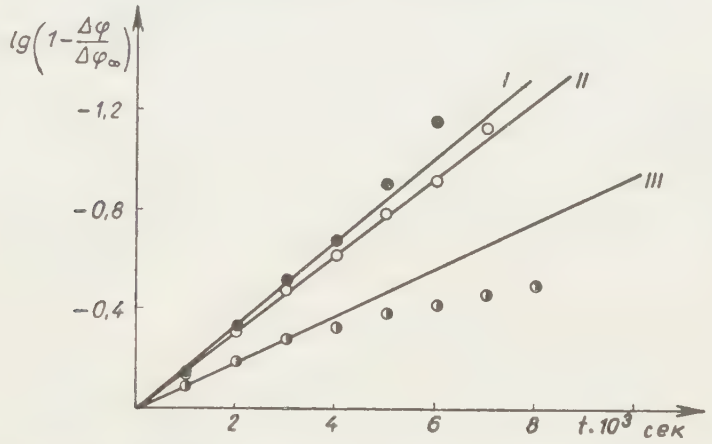


Рис. 3. Осциллограммы, снятые на меди при включении $i = 0{,}666$ mA/см²:
● — катодная, $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 = -4{,}1$ mV (кривая 1);
○ — анодная, $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 = 4{,}1$ mV (кривая II);
◑ — анодная, $\Delta\varphi_\infty = \Delta\varphi_1 + \Delta\varphi_2 = 5{,}8$ mV (кривая III).

Ток обмена, рассчитывавшийся на основании уравнения (3) из значений констант K, для 1 см² истинной поверхности, которому, согласно [12], отвечает 150 μF емкости двойного слоя, составляет $\sim 1 \cdot 10^{-3}$ A/см².

Ранее [12] уже отмечалось, что наличие концентрационной поляризации на медном электроде в растворе $1N\ CuSO_4 + 1N\ H_2SO_4$ при использовавшихся небольших плотностях тока может быть объяснено за счет концентрационных изменений у активных участков поверхности медного электрода, составляющих при равновесном потенциале 3—10% от общей величины поверхности.

В последнее время *Геришер* и *Тишер* [20, 17] пришли к заключению, что на поверхности исследовавшихся ими твердых серебряных электродов отсутствуют активные участки, на которых преимущественно протекают электродные процессы. В соответствии с этим концентрационная составляющая поляризации серебряных электродов связывается авторами с изменением концентрации подвижных атомов серебра на поверхности поляри-

зуемого электрода. Развитые *Геришером* и *Тишером* представления вряд ли могут быть перенесены на исследованную нами систему Cu/Cu^{++}, поскольку в случае поляризации медного электрода наличие значительной концентрационной поляризации со стороны раствора подтверждается влиянием перемешивания раствора на угол наклона $i - \varphi$-кривых [12].

Однако вопрос о том, определяются ли сдвиги потенциала $\Delta\varphi_2$ лишь концентрационными изменениями в растворе, или же они связаны и с изменением активности атомов меди на поверхности электрода, нельзя считать окончательно решенным.

Бóльшие значения сдвигов потенциала $\Delta\varphi_2$, наблюдавшиеся в случае катодной поляризации (по сравнению с анодными), могут быть объяснены тем, что при анодных поляризациях происходит активация поверхности твердого электрода, отмечавшаяся для ряда твердых электродов *Ройтером* и сотрудниками [5—7]. В связи с этим углы наклона линейных участков анодных $\Delta\varphi - t^{1/2}$ кривых оказываются заниженными по сравнению с углами наклона соответствующих участков катодных кривых.

Кобальтовый электрод

В настоящей работе будут рассмотрены анодные осциллограммы переключения, полученные в совместной работе автора с *Пиковым* [21].

Кобальтовые электроды перед началом измерений подвергались катодной поляризации в течение 1 часа, после чего ток выключался и электроды саморастворялись в растворе $1N$ H_2SO_4 до установления стационарного потенциала, составлявшего —160 mV относительно нормального водородного электрода.

После включения на длительно саморастворявшийся кобальт значительной плотности анодного тока потенциал электрода, приняв максимальное положительное значение, начинал смещаться со временем в отрицательную сторону до некоторого стационарного значения. Активация кобальтовых электродов анодным током обусловливалась увеличением размеров истинной поверхности электродов и ростом активности их поверхности [15]. Аналогичное влияние анодного тока на состояние поверхности железа и никеля наблюдали *Ройтер* и его сотрудники [5, 7].

После установления стационарного режима анодного растворения Со-электрода производилась съемка осциллограмм переключения, отвечавших мгновенным уменьшениям и увеличениям плотности поляризующего тока. На рис. 4 приведена фотография осциллограммы, снятой при переключении плотности тока с 4 mA/см² на 0,4 mA/см² и обратно. Из приведенной осциллограммы видно, что установление потенциала на кобальтовом электроде происходило за значительно меньший промежуток времени, чем на

медном электроде. Линейным участкам анодных φ — lg i-кривых, построенным на основании сдвигов потенциалов $\Delta\varphi_\infty$, определенных из осциллограмм, отвечал коэффициент $b = (70 \pm 5)$ mV.

На рис. 5 в координатах, отвечающих уравнению (5), приведены две осциллограммы, снятые на кобальте при уменьшении плотности поляризую-

Рис. 4. Осциллограмма, снятая на кобальте при изменении плотности тока от 4 mA/см² до 0,4 mA/см² и обратно, $\Delta\varphi_\infty = 67$ mV. Вверху отметчик времени — 500 Hz.

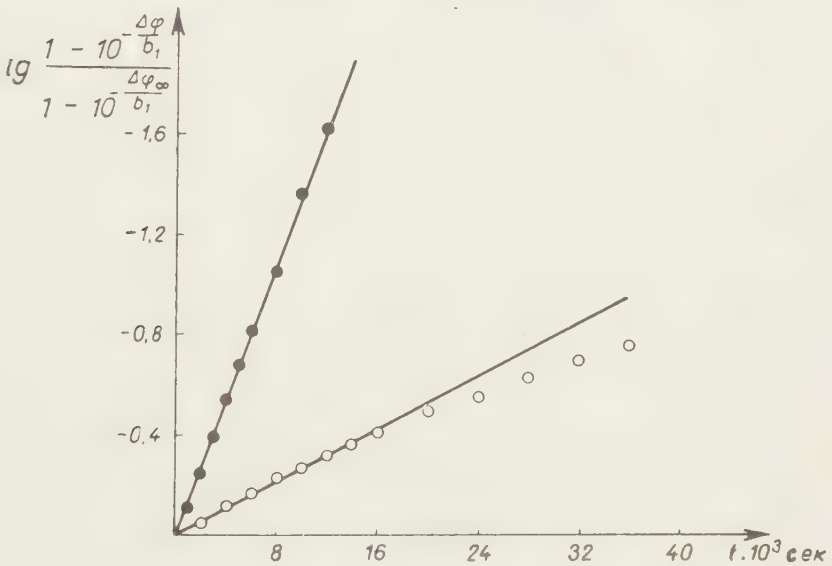


Рис. 5. Анодные осциллограммы переключения, снятые на кобальте:
● — 4 mA/см² → 2 mA/см², $\Delta\varphi_\infty = 22{,}6$ mV (кривая I);
○ — 4 mA/см² → 0,4 mA/см², $\Delta\varphi_\infty = 67$ mV (кривая II).

щего тока от 4 mA/см² до 2 mA/см² (кривая I) и от 4 mA/см² до 0,4 mA/см² (кривая II). Перед съемкой осциллограмм кобальт в течение 1,5 часов выдерживался при $i = 4$ mA/см² до установления стационарного потенциала $\varphi = 80$ mV (относительно Н. В. Э.). На рис. 6 в координатах, отвечающих уравнению (4), приведены осциллограммы, снятые при увеличении плотности тока соответственно от 2 mA/см² (кривая I) и 0,4 mA/см² (кривая II) до 4 mA/см². При расчетах осциллограмм, приведенных на рис. 5 и 6, использо-

вались экспериментальные значения константы b_1, определявшиеся по уравнению:

$$b_1 = \frac{\Delta\varphi_\infty}{\lg \frac{i_2}{i_1}}$$

В качестве величины $\Delta\varphi_\infty$ брался максимальный сдвиг потенциала, отвечающий осциллограмме переключения.

Из рис. 5 видно, что осциллограмма, снятая при переходе от 4 mA/см² к 2 mA/см², хорошо подчиняется теоретической линейной зависимости. При

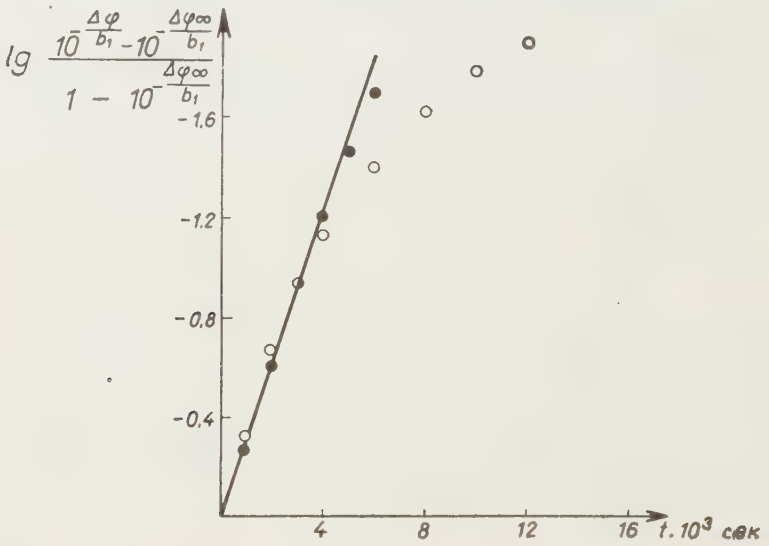


Рис. 6. Анодные осциллограммы переключения, снятые на кобальте:
○ — 2 mA/см² → 4 mA/см², $\Delta\varphi_\infty = 22$ mV (кривая I);
● — 0,4 mA/см² → 4 mA/см², $\Delta\varphi_\infty = 67$ mV (кривая II).

этом следует отметить, что на прямую в этом случае укладывается практически вся кривая $\Delta\varphi$—t. Осциллограмма, снятая при десятикратном уменьшении плотности тока от 4 mA/см² до 0,4 mA/см², подчиняется теоретической линейной зависимости лишь в начальной части, которой отвечает 70% от величины общего сдвига потенциала $\Delta\varphi_\infty$.

Из рис. 6 видно, что степень подчинения теоретической зависимости осциллограмм, снятых при увеличении плотности тока, также уменьшается с увеличением величины $\Delta\varphi_\infty$. Угловые коэффициенты начальных линейных участков осциллограмм, снятых при увеличении плотности тока до 4 mA/см², в соответствии с уравнением (4), совпадают (рис. 6). Линейные участки осциллограмм, снятых при уменьшении плотности тока, имеют различные

угловые коэффициенты (рис. 5), величина которых, согласно уравнению (5), равна $\frac{i_1}{bc}$.

Отклонения от теоретической зависимости конечных участков осциллограмм, снимаемых при уменьшении плотности тока, обычно были невелики. Гораздо более существенными были отклонения от теоретической зависимости конечных участков осциллограмм, снимаемых при увеличении плотности тока.

Из сравнения экспериментальной и теоретической кривых, приведенных на рис. 6*, следует, что нарастание потенциала на конечных участках осциллограмм $\Delta\varphi - t$ происходит медленнее теоретического. Замедленное установление потенциала на железном электроде при включении анодного тока наблюдали *Ройтер, Юза* и *Полуян* [5], объяснившие указанное явление участием в анодном процессе наряду с атомами железа атомов водорода. Возможно, что закономерности установления потенциала на кобальтовом электроде при увеличении плотности анодного тока также определяются заметным участием в анодном процессе атомов водорода. Степень подчинения теоретическим уравнениям анодных осциллограмм переключения, снятых на кобальте в других опытах, была аналогична рассмотренной.

Из углов наклона линейных участков осциллограмм, аналогичных приведенным на рис. 5 и 6, может быть рассчитана емкость двойного слоя на исследуемом электроде. Проведенные расчеты показали, что значения емкости двойного слоя, определяемые из осциллограмм для различных потенциалов на основании уравнений (4) и (5), гораздо лучше сходятся между собой, чем значения емкости, определяемые из начальных углов наклона тех же осциллограмм. Более подробно этот вопрос будет рассмотрен в другой работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. **T. Erdey-Grúz, M. Volmer:** Z. phys. Chem., **157,** 165, 182 (1931).
2. *M. Фольмер:* ЖФХ, **5,** 319 (1934).
3. *A. Самарцев:* ДАН СССР, **2,** 478 (1935).
4. *A. T. Ваграмян:* ЖФХ, **10,** 443 (1937).
5. *B. A. Ройтер, B. A. Юза* и *E. C. Полуян:* ЖФХ, **13,** 605 (1939).
6. *B. A. Ройтер, E. C. Полуян* и *B. A. Юза:* ЖФХ, **13,** 805 (1939).
7. *B. A. Юза* и *Л. Д. Копыл:* ЖФХ, **14,** 1074 (1940).
8. *B. C. Иоффе:* Успехи химии, **12,** 438 (1943).
9. *A. T. Ваграмян:* Электроосаждение металлов, М. (1950).
10. **P. J. Hillson:** Trans. Farad. Soc., **50,** 385 (1954).

* Учитывая, что емкость двойного слоя на кобальтовом электроде в исследованном нами интервале потенциалов практически не изменялась [21], в качестве теоретической зависимости принята прямолинейная зависимость, отвечающая уравнению (5).

11. J. O'M. Bockris: Modern Aspects of Electrochemistry (Butterworths Scien. Publ. London) 1954, p. 213, 230.
12. *В. И. Кравцов:* ЖФХ **33,** 165 (1959).
13. T. Erdey-Grúz, M. Volmer: Z. phys. Chem., A **150,** 203 (1930).
14. *В. И. Кравцов:* ЖФХ, **31,** 2627 (1957).
15. *В. И. Кравцов и Чжан Чжи-бин:* ЖФХ (в печати).
16. *Я. В. Дурдин и В. И. Кравцов:* Вестник Ленингр. Университета № 22, 131 (1957).
17. H. Gerischer: Z. Elektrochem., **62,** 256 (1958).
18. W. Lorenz: Z. Elektrochem., **58,** 912 (1954).
19. T. Berzins, P. Delahay: Journ. Amer. Chem. Soc., **77,** 6448 (1955).
20. H. Gerischer, R. P. Tischer: Z. Elektrochem., **61,** 1159 (1957).
21. *Н. Х. Пиков;* Дипломная работа, ЛГУ (1958).

OSZILLOGRAPHISCHE UNTERSUCHUNG DER KINETIK DER AN FESTEN ELEKTRODEN BEI KONSTANTER STROMDICHTE VERLAUFENDEN ELEKTRODENPROZESSE

W. I. KRAWZOW

(Schdanow-Universität, Leningrad, UdSSR)

Zusammenfassung

Für die Untersuchung der an festen Elektroden verlaufenden Elektrodenprozesse ist das oszillographische Verfahren am besten geeignet, weil die Natur der Oberfläche während der Versuchsdauer Veränderungen erleiden kann. Die vom Verfasser früher entwickelten [12, 14, 15,] Gleichungen gestatten, aus der in der Zeit verlaufenden Potentialänderung, die beim Ein- bzw. Ausschalten, bzw. bei Anderung der Stromdichte eines gegebenen Gleichstromes entsteht, auf den Mechanismus der Vorgänge zu folgern, die sich an der Elektrode abspielen.

Die Brauchbarkeit der entwickelten Gleichungen wird an einer Cu-Elektrode in einem 1,0n $CuSO_4$ + 1,0n H_2SO_4-Elektrolyt im Falle Ein- und Ausschaltung kathodischer und anodischer Polarisation gezeigt, weiterhin an einer Co-Elektrode in 1,0n H_2SO_4, im Falle der Anderung der anodischen Polarisationsstromdichte.

INVESTIGATION BY OSCILLOGRAPHY OF THE KINETICS OF ELECTRODE PROCESSES TAKING PLACE ON SOLID ELECTRODES AT CONSTANT CURRENT DENSITIES

V. I. KRAVTSOV

(Shdanov University, Leningrad, USSR)

Summary

The oscillographic method proved to be best suitable for the investigation of electrode processes taking place on solid electrodes, since the nature of surface may change during the experimental period. The equations earlier derived by the author [12, 14, 15,] make possible to draw conclusions from changes of potential in time, which take place when a given direct current is switched on and off, respectively, or when the density of a given direct current alters, as regards the mechanism of processes proceeding on the electrodes.

The suitability of the derived equations for use is proved by examples: cathodic and anodic polarization on a copper electrode in a mixture of 1,0 *N* copper sulphate and 1,0 *N* sulphuric acid, on switching on and off the current, and the same on a cobalt electrode in 1,0 *N* sulphuric acid in the case of varying the current density of anodic polarization.

В. И. Кравцов, Ленинградский Университет, кафедра электрохимии, Ленинград.

О ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЯХ ПОЛИМЕРОВ

А. С. Кузьминский

(Научно-исследовательский Институт резиновой промышленности, Москва, СССР.)

Поступило 4 юния 1958*

Большое распространение в химии полимеров имеют процессы известные под названием старения.

Под старением полимеров понимают самопроизвольное изменение технически ценных свойств (прочность, твердость, окраска), наблюдаемое обычно при хранении и эксплуатации самих полимеров или материалов, изготовленных на их основе.

Старение полимеров происходит главным образом в результате окисления.

Свободное, автокаталитическое окисление каучуков молекулярным кислородом развивается весьма интенсивно и приводит к быстрой утрате ими ценных технических свойств.

Поэтому во всех реальных случаях каучуки и резины защищены антиоксидантами, ингибирующие окисление, резко снижающими скорость этого процесса и вызывающими длительные индукционные периоды.

В нашей лаборатории работа в основном направлялась на изучение ингибированного окисления. Нами был применен метод косвенного изучения кинетики ингибированного окисления путем исследования расхода фенил-β-нафтиламина.

Экспериментально показано, что

1. Ингибитор во времени расходуется линейно в течение всего индукционного периода, независимо от исходной концентрации его в каучуке,

2. Весь израсходованный ингибитор, независимо от условий опыта, химически связан с каучуком,

3. Моменту полного расхода ингибитора соответствует начало заметного поглощения кислорода (см. рис. 1),

4. С повышением температуры увеличивается скорость расхода ингибитора, но сохраняется линейный характер расхода (см. рис. 2),

5. Введение ингибитора в каучук, в период развившегося автокатализа, вызывает прекращение последнего, и возникновение нового периода индукции,

* Доклад на юбилейной конференции Общества венгерских химиков, Будапешт, 15 мая, 1958 г.

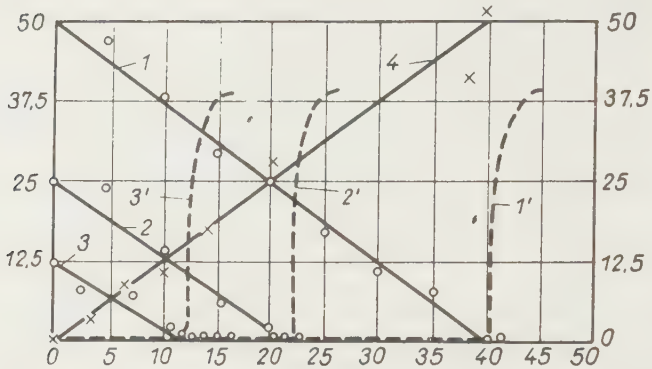


Рис. 1. Влияние исходной концентрации Ф—β—НА на кинетику его расхода в процессе окисления натрий-бутадиенового каучука при 120° С

1—1′ — соответственно кинетика расхода Ф—β—НА и кинетики поглощения кислорода при исходной концентрации Ф—β—НА 50 ммол/л
2—2′ — соответственно кинетика расхода Ф—β—НА и кинетика поглощения кислорода при исходной концентрации Ф—β—НА 25 ммол/л
3—3′ — 12,5 ммол/л
4 — кинетики накопления связанного Ф—β—НА
*i*с — содержание свободного Ф—β—НА *i*св — содержание связанного Ф—β—НА

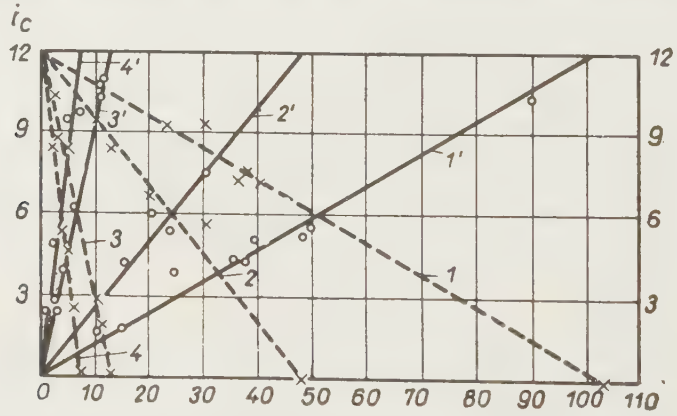


Рис. 2. Кинетика расхода свободного и накопления связанного ингибитора в процессе окисления натрий-бутадиенового каучука при разных температурах и исходной концентрации Ф—β—НА — 12,5 миллимолей на литр каучука

1 — расход свободного и 1′ — накопление связанного ингибитора при 100° С; 2—2′ при 110° С; 3—3′ — при 120° С; 4—4′ — при 130° С
*i*с — содержание свободного Ф—β—НА;
*i*св — содержание связанного Ф—β—НА (в миллимолях на литр каучука)

6. Извлечение ингибитора из каучука приводит к развитию автокаталитического окисления (см. рис. 3),

7. Приложение механического напряжения вызывает увеличение скорости расхода ингибитора (см. рис. 4),

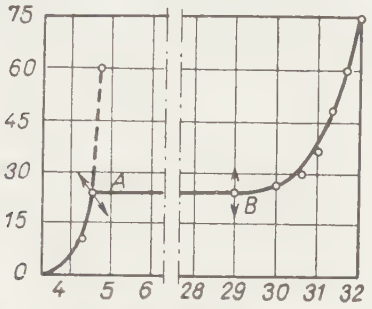


Рис. 3. Влияние Ф—β—НА на окисление дивинил-стирольного каучука в стадии развившегося автокатализа. По истечению времени τ_2, (А) в окисляющийся каучук был введен Ф—β—НА; по истечению времени τ_2 (В) Ф—β—НА израсходовала осв — количество связанного кислорода каучуком (в мл на 2 каучука)

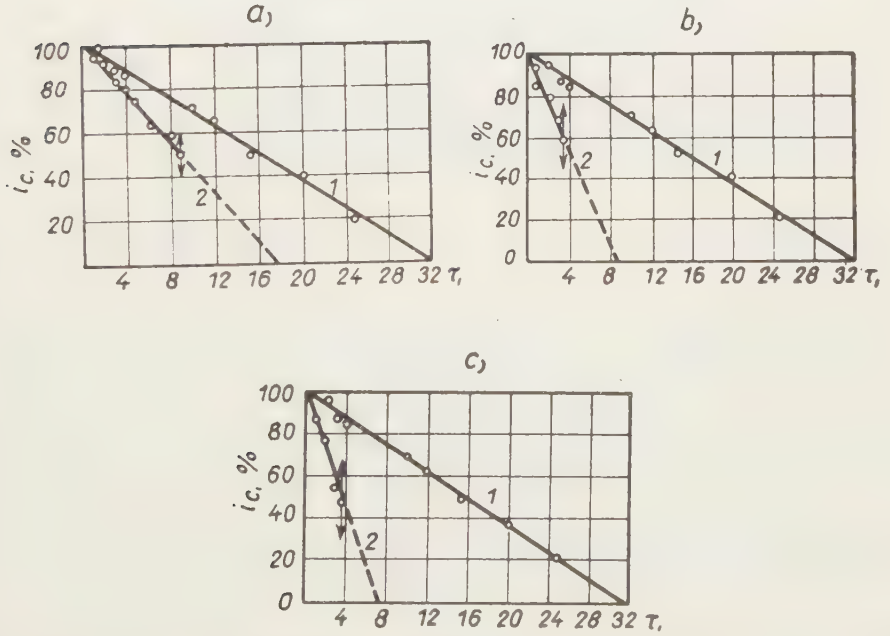


Рис. 4. Кинетика расхода Ф—β—НА в процессе окисления утомляемых и неутомляемых вулканизатов на основе СНС—30 при 123° С

а) Режим утомления: частота 250 циклов в минуту, амплитуда 25%

1 — Кинетика расхода Ф—β—НА в случае окисления неутомляемых вулканизатов, 2 — в случае утомления вулканизатов содержащих свободный Ф—β—НА); стрелкой показан момент разрушения вулканизата

б) Режим утомления: частота 250 циклов в минуту амплитуда 75%

в) Режим утомления: частота 250 циклов в минуту амплитуда 50%

8. Ингибитор не взаимодействует в широком диапазоне температур, с углеводородными радикалами каучука (см. рис. 5).

На основе этих экспериментальных данных можно считать доказанным, что:

Все активные центры, возникающие в индукционном периоде, гибнут при взаимодействии с ингибитором;

Накопление активных центров здесь не происходит, что позволяет признать наличие стационарного состояния.

Таким образом, протекающие в индукционном периоде окисления, процессы можно свести к двум элементарным актам: во-первых, образова-

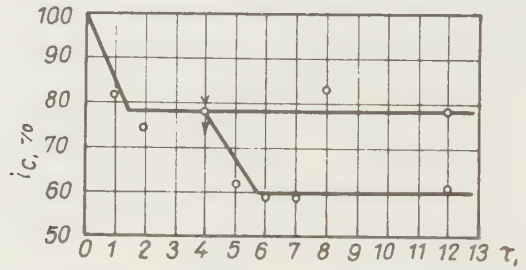


Рис. 5. Кинетика расхода Ф—В—НА при нагревании натрий бутадиенового каучука в атмосфере чистого азота (опыт со впуском кислорода — стрелка)
ic — содержание свободного Ф—В—НА (в % от исходного количества)

нию начальных активных центров и, во-вторых, взаимодействию последних с ингибитором.

Принимая во внимание, что в индукционном периоде окисления каучука расходуется всего несколько процентов двойных связей и, следовательно, практически их «концентрация» сохраняется постоянной в течение опыта, а также и то, что концентрация кислорода поддерживалась на постоянном уровне, путем несложных кинетических расчетов было показано, что скорость расхода ингибитора приближенно равна скорости инициирования окислительного процесса в каучуке.

Из соответствующих кинетических уравнений были вычислены константы инициирования, а из их температурной зависимости определена энергия активации, равная 22,5 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Необходимо отметить, что при ингибированном окислении происходит медленное, постепенное изменение механических свойств каучуков и вулканизатов.

Очевидно это связано с тем, что некоторая часть начальных активных центров (перекисных радикалов) успевает распасться до взаимодействия с

ингибитором, что ведет к разрыву молекулярных цепей и непосредственно отражается на механических свойствах материала.

На грани индукционного периода происходит катастрофическое изменение механических свойств каучука, обусловленное резким возрастанием скорости окисления. (Скорость свободного окисления на несколько порядков больше, чем скорость ингиоированного процесса.) (Рис. 6.)

Между ингибированным и свободным окислением, однако, различие не только количественное, но и качественное. Окисление в этих двух зонах отличается температурной зависимостью скоростей (разница в энергиях

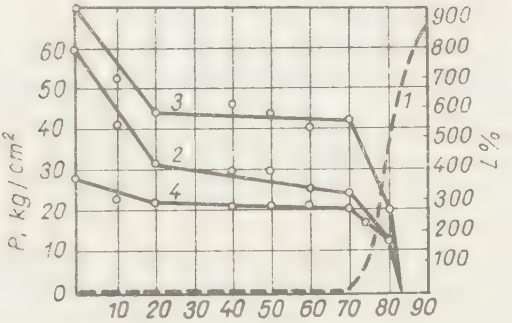


Рис. 6. Зависимость механических свойств вулканизатов натурального каучука от длительности окисления в индукционном периоде при 100° С

1 — кинетика поглощения кислорода
2 — прочность
3 — относительное удлинение
4 — модуль при 100% удлинения — E_{100}

активации составляет 8 $\left(\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}\right)$. Сами причины, ведущие к изменению механических свойств в этих двух зонах, также различны.

При ингибированном окислении — это распад и образование химических связей. При свободном окислении преимущественно накопление полярных групп и возрастание межмолекулярных взаимодействий.

С помощью разработанного метода ингибирования определена истинная реакционная способность различных полимеров, отличающихся:

а) степенью общей ненасыщенности,

б) распределением двойных связей в главных и боковых цепях,

в) молекулярным весом,

г) пространственной конфигурацией. (См. рис. 7.)

Независимо от особенностей структуры этих полимеров, их реакционная способность определяется одним решающим фактором, «концентрацией» двойных связей в главных цепях их молекул.

Если представить константы инициирования окисления различных полимеров в форме зависимости от «концентрации» двойных связей в главных цепях, то получаем прямую.

Таким образом, за инициирование ответственны двойные связи главных цепей. Двойные же связи боковых цепей либо совсем не участвуют в актах инициирования, либо их участие настолько невелико, что лежит за пределами чувствительности использованных нами методов.

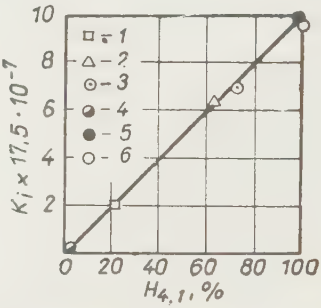


Рис. 7. Зависимость между константой скорости инициирования K_i и содержанием двойных связей в главных цепях полимеров (Н 4 : 1)

1 — бутадиеновый каучук содержит 20% двойных связей в главных цепях молекулы.
2 — бутадиеновый каучук содержит 60% двойных связей
3 — дивинил-стирольный каучук содержит 80% двойных связей в главных цепях молекулы
4 — бутилкаучук
5 — трансполиизопрен
6 — цисполиизопрен

Различное поведение двойных связей главных и боковых цепей обусловлено разницей в энергиях активации. Если $E_{1:4} = 22{,}5 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$, то $E_{1:2} = 27 \frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Двойные связи боковых цепей втягиваются в сопряженный окислительный процесс только при свободном окислении, за счет снижения энергетического барьера реакции с 27 до 16 $\frac{\text{ккал}}{\text{моль}}$.

Заключение

Основной вывод, вытекающий из изложенной работы, сводится к тому, что реально протекающие в каучуках окислительные процессы ограничены актами инициирования и подчиняются иным законам, чем свободно протекающее автокаталитическое окисление.

Развивающиеся на ранних стадиях окисления процессы, охарактеризованы нами с помощью ряда кинетических констант, которые полностью определяют развитие реакции в зависимости от структуры каучука и условий опыта.

ÜBER DIE CHEMISCHEN UMWANDLUNGEN DER POLYMERE

A. S. KUZMINSKY

(Forschungsinstitut für die Kunstharzindustrie, Moskau, UdSSR.)

Zusammenfassung

Es wurden die autokatalytischen Oxydationen so wie die in Gegenwart von Inhibitoren verlaufenden Oxydationen von Kautschuk und Gummi untersucht, besonders aber die Kinetik der in Gegenwart von Inhibitoren verläufenden Oxydation. Es wurde gefunden, daß in dem Falle keine Oxydation wahrnehmbar ist, wenn das Kautschuk einen chemisch nicht gebundenen Inhibitor enthält. In jenem Augenblick jedoch, in dem der Inhibitor verbraucht wird, beginnt ein rascher Oxydationsprozeß, der zu einer plötzlichen Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Kautschuks führt. Die in den verschiedenen Kautschuk- bzw. Gummiarten praktisch verläufenden Oxydationsprozesse werden durch die Initiierung bestimmt. Diese Prozesse spielen sich nach anderen Gesetzmäßigkeiten ab, wie die freie autokatalytische Oxydation.

Es wurden im Anfangsstadium des Prozesses die kinetischen Konstanten ermittelt, die in Abhängigkeit vom strukturellen Aufbau des Kautschuks und von den Versuchsbedingungen den Verlauf der Reaktion bestimmen.

ON THE CHEMICAL CONVERSIONS OF POLYMERS

A. S. KUZMINSKY

(Research Institute for Plastics Industry, Moscow, USSR)

Summary

The autocatalytic oxidation and the oxidation in the presence of inhibitors was studied in the case of rubbers and caoutchouc.

The autocatalytic oxidation of rubbers, caoutchouc and their oxidation in the presence of inhibitors were studied, particularly the kinetics of the oxidation in the presence of inhibitors. It was found that when caoutchouc contains an inhibitor bot bound by a chemical way, no oxidation is observable. However, at the moment when the inhibitor is consumed, a quick oxidizing process starts which leads to a rapid deterioration of the mechanical properties of caoutchouc. The oxidation processes actually taking place in the various types of caoutchouc and rubber are determined by the initiation. Processes of this nature follow regularities quite differing from those of the free catalytic oxidation.

Kinetic constants were established in the initial phase of the process. These constants determine the progress of the reaction, depending on the structure of caoutchouc and on the experimental conditions.

Проф. А. С. Кузьминский, Москва; Малая Трудецкая ул. д. 29

DIE IONENRADIEN IN LÖSUNGEN

K. P. Mischtschenko

(Chemisch-Technologisches Institut, Leningrad, UdSSR)

Eingegangen am 2. Juni 1958*

Bei allen mit Modellvorstellungen verbundenen Berechnungen der Eigenschaften der Elektrolytlösungen entsteht unbedingt die Frage über die effektiven Radien der solvatisierten Ionen. Leider gibt es bisher keine ausführliche Zusammenfassung dieses Problems.

Ein quantummechanisches Modell eines freien Atoms oder Ions gibt prinzipiell keine Möglichkeit diesen Teilchen ein bestimmtes Volumen oder Radius zuzuschreiben. Eigentlich ist ein »effektiver Radius« in dieser Vorstellung zugleich auch ein »wahrer Radius« in dem Sinne, daß er durch die genügende Annäherung der Elektronendichte zu Null bestimmt wird. In einem Kristall oder in einer Lösung erscheinen neue Komplikationen, da hier das Elektronensystem eines Ions in das Elektronensystem eines anderen entgegengesetzt geladenen Ions eindringen kann.

Die Radien der einfachen Ionen in Kristallgittern kennen wir ziemlich genau. Schlechter ist die Lage mit den mehratomigen Ionen.

Über die Ionenradien in Lösungen wissen wir eigentlich sehr wenig. Leider ist dabei in Modellberechnungen der Eigenschaften der Lösungen das r_i eine sehr gefährliche Größe: ganz kleine Differenzen in r_i ändern manchmal vollkommen das Ergebnis.

Eine Analyse der Frage zeigt, daß bei der Besprechung und Berechnung der Eigenschaften der Lösungen der Begriff »effektiver Ionenradius« einen ganz verschiedenen Sinn hat je nach dem Zweck, zu welchem er benützt wird. Der Inhalt von diesem Begriff ändert sich z. B. gründlich im Fall — *a)* der Messung und Besprechung der Ionenbeweglichkeiten und der Ionenleitfähigkeit; *b)* der Messung und Berechnung der Kompressibilität und der scheinbaren Ionenvolumina; *c)* der Benützung der bekannten Größe »å« in der erweiterten Debye-Hückel Theorie; *d)* der Modellberechnungen der Ion-Dipol Zwischenwirkungen (chemische Solvatationswärmen, -Entropien und -Energien, Wärmekapazitäten der Ionen usw.).

Im ersten Fall (U_i und A_i) interessiert uns der Radius des ganzen Ionen-

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 13. Mai 1958.

solvatkomplexes. Sicher sind die Ionenbeweglichkeiten hauptsächlich durch diesen bestimmt. Leider sind die Ergebnisse verschiedener Versuche, die Zahl der mit dem Ion festgebundenen Wassermoleküle (die Hydratationszahl) zu ermitteln, so bunt, daß man ihnen kein Vertrauen schenken kann. Sie schwanken von Null bis einige Tausende. Eine Reihe von Zusammenfassungen (DARMOIS, KASARNOWSKY, DHAR, BABOROVSKY u. a.) [1] zeigen, daß man aus diesen Zahlen überhaupt keine quantitativen Schlüsse ziehen kann.

Wir sind der Meinung, daß selbst der Begriff n_h (die Zahl der mit dem Ion verbundenen Wassermoleküle) auch einen ganz verschiedenen Inhalt hat je nach den Methoden des Experiments und wegen einer Reihe von groben Annahmen, die bei der Ableitung der entsprechenden Gleichungen unvermeidlich sind.

Die von uns [2] auf Grund energetischer und räumlicher Vorstellungen angenommenen n_h, die für verschiedene Ionen zwischen den Werten 4 und 8 schwanken, geben auch keine Möglichkeit zur Ermittlung der $r_{\text{eff.}}$ eines solvatisierten Ions. Sogar an der »Grenze der vollständigen Solvatation«, wo man sich ein ziemlich einfaches Modell vorstellen kann, ist die Berechnung zu kompliziert (über 20 verschiedene Zwischenwirkungen), so daß man für $r_{\text{eff.}}$ keine vernünftigen Werte erhalten kann [3].

Alle Erweiterungen und Verbesserungen der Debye-Hückel'schen Gleichung mit dem »mittleren minimalen Ionenabstand« å kann man nicht als einen Weg zur Abschätzung eines $r_{\text{eff.}}$ betrachten.

Z. B. ist bei den Cäsiumhalogeniden $\text{å} < \sum r_{\text{krist.}}$. Dabei kann man auch hier prinzipiell ein individuelles $r_{\text{eff.}}$ nur bei einer Annahme, daß ein $r_{\substack{\text{eff.}\\\text{Kation}\\\text{solv.}}} = r_{\substack{\text{eff.}\\\text{Anion}\\\text{solv.}}}$, bekommen und die Vorstellungen über die Natur dieser Komplexe sollen auf anderem Wege gefunden werden. Daher haben wir jetzt noch keine Wege zur befriedigenden Ermittlung von $r_{\text{eff.}}$ eines solvatisierten Ions.

Die Frage über den $r_{\text{eff.}}$ eines »kahlen«, unsolvatisierten Ions in der Lösung ist auch nicht ganz klar. In einer bekannten Arbeit von FAJANS und JOHNSON [4] wurde gezeigt, daß man mit guter Annäherung $\bar{v}_{NH_4^+} \cong \bar{v}_{Cl^-}$ setzen kann. Aber das sind doch partielle molare Größen, sie sind mit dem partiellen molaren Volumen des Wassers funktionell verbunden und, wie alle partiellen molaren Größen, charakterisieren auch sie die Änderung *der gesamten Lösung* beim Zusatz der Komponenten, und nicht die einzelnen Komponenten selbst.

Zu keinem Erfolg führten auch die Versuche $r_{i,\,\text{eff.}}$ aus der bekannten Born-Bjerrum'schen Gleichung [5] zu ermitteln:

$$\Delta H_{h0}^{i} = \frac{N \cdot z^2 \cdot e^2}{2 R_{\text{eff.}}} \cdot \left(1 - \frac{1}{D} - \frac{T}{D^2} \cdot \frac{\mathrm{d}D}{\mathrm{d}T}\right)$$

Bei der Berechnung der $\Delta H_{h_0}^i$ nach dieser Gleichung bekommt man für Kationen bis 100% zu große Werte. Für Anionen sind die Ergebnisse besser, aber auch zu hoch. Z. B.: Li+ (127; 240); Na+ (101; 171); K+ (81; 124); F^- (116; 123); Cl^- (84; 89); Br^- (76; 84) [6].

Für nichtwässerige Lösungen sind die Resultate noch schlechter. Eine Reihe von Autoren versuchte $r_{i,\,\text{eff.}}$ aus der Gleichung $r_{i,\,\text{eff.}} = r_{i,\,\text{krist}} + b$ mittels thermochemisch bestimmten chemischen Hydratationswärmen zu ermitteln. Da in der Born-Bjerrum'schen Gleichung eine Änderung der DK, z. B. von 80(H_2O) zu 24 (EtOH) nur zur Änderung der Werte von ΔH_h um 3% führt, versuchten verschiedene Autoren (LATIMER, VOET, MISCHTSCHENKO u. a.) [6, 7] die Abweichung der berechneten ΔH_h von den experimentellen Werten nur auf die Größe »*b*« zurück zuführen und so die Gleichung $r_{\text{eff.}} = r_{i,\,\text{krist.}} + b$ zu ermitteln. Es waren sogar konstante *b*-Korrektionen für Kationen und Anionen eingeführt. Aber später wurde von MISCHTSCHENKO [8] und JATSIMIRSKY [9] gezeigt, daß »*b*« selbst eine komplizierte Funktion vom $r_{i,\,\text{krist.}}$ ist und mit der Vergrößerung von $r_{i,\,\text{krist.}}$ wächst.

Keine vernünftigen Beziehungen wurden dabei gefunden. Daher sehen wir alle (auch unsere) Bemühungen in dieser Richtung kritisch an. Wir meinen, daß — 1. man nicht die ganze »Schuld« allein dem $r_{\text{eff.}}$ zuschreiben darf, weil sicher viele andere Faktoren, insbesondere die Eigenschaften des Lösungsmittels sich beim Eindringen der Ionen stark ändern können, und — 2. die Meinung über die geringe Wirkung der Änderungen der DK nur dann begründet ist, wenn diese Änderungen zur Notwendigkeit eines vollkommenen Umbaus der Born-Bjerrum'schen Gleichung *nicht* führen. Über die Form dieser neuen Funktion wissen wir aber nichts.

Alles gesagte summierend wollen wir unterstreichen, daß die unbefriedigenden Werte für ΔH_h^i aus der Born-Bjerrum'schen Gleichung seine Unvollkommenheit spiegeln, die mit dem verbunden ist, daß die reellen Prozesse, die in der Lösung stattfinden, dem primitiven Mechanismus, der von Born bei der Ableitung der Gleichung benützt wurde, nicht entsprechen. Die Ergebnisse der Berechnungen nach der Born-Bjerrum'schen Gleichung können nur als qualitatives Maß der Abweichungen verschiedener Ionen von dem Benehmen eines idealen Born-Ions, das aus Vakuum in ein homogenes Medium mit einer bestimmten DK übergeführt wird, betrachtet werden. Besonders groß sind diese Abweichungen für 18-Elektronen Ionen und für die Ionen, die wir »Wasserzerstörer« nennen (NO_3^-, Cs+, J^- usw.).

Alle Versuche die $r_{\text{eff. (B.B.)}}$ in Modellberechnungen zu benützen führen auch zu absurden Resultaten.

Unsere Erfahrung zeigt, daß heute nur ein einziger und reellster Weg für die Charakteristik der Ionenradien in Lösungen bei Modellberechnungen existiert. Wir haben vor zehn Jahren ein Schema ausgearbeitet, in dem die Ionensolvatation durch die $r_{\text{krist.}}$ mit einer Korrektion $\beta = \pm 0{,}25$ Å charak-

terisiert wird. Der Wert 0,25 Å wurde thermochemisch begründet [2, 10]. Die Korrektion β ist mit der Asymmetrie des Dipols eines Wassermoleküls verbunden, die dazu führt, daß ein Zentrum eines Kations sich 0,25 Å weiter von dem entgegengesetzt geladenen Zentrum des Wasserdipols befindet und ein Anion $-0{,}25$ Å näher, als es bei vollkommener Symmetrie des Dipols wäre. Aus dem Modell des Wassermoleküls bekommen wir für β einen Wert $\pm 0{,}28$.

Nach einigen Jahren haben KAPUSTINSKY, DRAKIN und JAKUSCHEWSKY [11] aus ganz anderen Gründen Radien der »Aquaionen« eingeführt, die aus den $r_{i.\ \text{krist.}}$ mit der Korrektur $\pm 0{,}28$ Å entstehen, und, also, von den unseren um 0,03 Å abweichen.

Diese Autoren begründen aber ihre Korrektur β ganz anders, als wir. Sie versuchen das mit dem periodischen System der Elemente zu verbinden und betrachten den Wert $\pm 0{,}28$ Å, als das Wachsen der Elektronenhülle um n-mal 0,20 Å beim Übergang von einem sphärischen Ion vom Typus der inerten Gase zu dem anderen. Die Größe 0,08 Å kommt noch als Zusatz, als eine Korrektur in Bezug auf die Änderung des Kation-Anion »entourage« der Ionenatmosphäre in Betracht. Leider kann man eine solche Erklärung nur auf eine geringe Anzahl der Ionen erstrecken. Die Erfahrung zeigt aber, daß diese Korrektur ganz allgemein ist. Selbst KAPUSTINSKY und SAMOILOV haben z. B. eine Reihe vom empirischen Gleichungen gefunden, die für alle Ionen anwendbar sind.

$$\text{Z. B. } \bar{s}_i^o = 98 - 97 \sqrt{\frac{Z}{r_{aq}}}, \text{ (wo } r_{aq} = r_i \pm \beta).$$

Unsere Erklärung scheint uns vernünftiger zu sein, da sie — 1. Für alle Ionen anwendbar ist; 2. Die Ursache solcher Allgemeinheit der Korrektur $\pm 0{,}25 - 0{,}28$ Å liegt viel wahrscheinlicher in einer Eigenschaft des Wassers (Asymmetrie des Dipols), und nicht in der sehr verschiedenen Natur der Ionen.

Zum Schluß möchten wir noch betonen, daß wir, falls keine Daten für die kristallographischen Ionenradien vorhanden sind, mit gutem Erfolg die sogenannten »thermochemischen Ionenradien« benützen, die man aus der bekannten Gleichung von KAPUSTINSKY [12]

$$U_{\text{gitt.}} = 287{,}2 \frac{\Sigma n \cdot Z_k \cdot Z_s}{r_K + r_A} \cdot \left[1 - \frac{0{,}345}{r_K + r_A} + 0{,}00870\ (r_K + r_A)\right]$$

erhalten kann, wenn man die Gitterenergie und den Radius von einem der Ionen kennt. Wie es vor kurzem gezeigt war, ist dieser Weg sogar im Falle komplizierter Komplexionen mit Erfolg anwendbar [13].

ZUSAMMENFASSUNG

Eine Analyse der Frage der in Lösungen bestehenden Ionenradien zeigt, daß der Begriff »effektiver Ionenradius« je nach dem Zweck der Anwendung einen ganz verschiedenen Sinn besitzt. Die mit dem »minimalen mittleren Ionenabstand« erweiterte Debye-Hückel Gleichung kann zur Schätzung des Wertes von $r_{eff.}$ nicht benützt werden. Die bekannte Born—Bjerrum'sche Gleichung ist von diesem Gesichtspunkte keineswegs befriedigend.

Nach Erfahrungen des Verfassers steht uns z. Z. nur ein einziger Weg zur Verfügung, um die Charakteristik der Ionenradien in Lösungen zu bestimmen. Durch Anwendung des vom Verfasser entwickelten Verfahrens wurde der Wert von r_{krist} mit gewisser Korrektur bestimmt, der Wert dieser Korrektur wurde thermochemisch interpretiert. Sind die Werte für die Gitterenergie und den Radius des einen Ions bekannt, können auch die aus der Kapustinsky-Gleichung berechenbaren »thermochemischen Ionenradien« in gewissen Fällen statt den kristallographischen Ionenradien benützt werden.

LITERATUR

1. N. K. Dhar: Z. Elektrochem. **20,** 57 (1914);
   I. A. Kasarnowsky: Сообщение о научно-технических работах в республике (Zusammenfassung wissenschaftlich-technischer Arbeiten der Republik) **127,** 187 (1930);
   J. Baborovsky: Coll. Czechoslov. Chem. Communs. **10,** 542 (1938);
   M. E. Darmois: La solvatation des ions. Mém. Sci. Phys. (Paris) 1946. S. 48.
2. K. P. Mischtschenko: Ж. физ. хим. (Z. Phys. Chem.) **26,** 1736 (1952).
3. K. P. Mischtschenko, A. M. Suchotin: Изв. сектора платины инст. общей и неорг. химии Акад. Наук СССР (Mitt. Platinsektion, Inst. für allg. u. anorg. Chemie der Akad. Wiss. UdSSR) **26,** 203 (1951).
4. K. Fajans, O. Johnson: J. Amer. Chem. Soc. **64,** 668 (1942).
5. M. Born: Z. Physik **1,** 45 (1920);
   N. Bjerrum, E. Larsson: Z. physik. Chem. **127,** 358 (1927).
6. E. Lange, K. P. Miščenko: Z. physik. Chem. **A 149,** 1 (1930);
   K. P. Mischtschenko: Ж. физич. хим. (Z. phys. Chem. **7,** 865 (1936).
7. A. Voet: Trans. Faraday Soc. **32,** 1301 (1936);
   W. Latimer, K. Pitzer, C. Slansky: J. Chem. Phys. **7,** 108 (1939).
8. K. P. Mischtschenko: Бюлл. всес. химич. О-ва им. Д. И. Менделеева (Bull. Mendelejew für ges. Chemie) 1945.
9. K. B. Jatzimirsky: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **17,** 169 (1947).
10. K. P. Mischtschenko, A. M. Suchotin: Ж. физич. хим. (Z. physik. Chem.) **27,** 26 (1953).
11. A. F. Kapustinsky, C. I. Drakin, B. M. Jakuschewsky: Ж. физич. хим. (Z. physik. Chem.) **27,** 433 (1953);
    A. F. Kapustinsky: Тезисы докладов на совещании по термодинамике и строению растворов (Москва) янв. 1958.
12. A. F. Kapustinsky: Ж. физич. хим. (Z. physik. Chem.) **5,** 73 (1934);
    A. F. Kapustinsky, K. B. Jatzimirsky: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **26,** 941 (1956);
    K. B. Jatzimirsky: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) **26,** 2376 (1956).
13. Siehe z. B. K. B. Jatzimirsky, P. M. Miljukow: Ж. физич. хим. (Z. physik. Chem.) **31,** 842 (1957); Ж. неорг. хим. (Z. anorg. Chem.) **2,** 1046 (1957).

IONIC RADII IN SOLUTIONS

K. P. MISHTCHENKO

(Institute for Chemical Technology, Leningrad)

Summary

The investigation of the problem of ionic radii existing in solutions proved that the term "effective ionic radii" has different meaning, according to the purposes for which it is to be applied. The Debye-Hückel equation complemented by the "mean minimum distance of ions" (å) does not seem suitable for the estimation of values of $r_{eff.}$ In this respect the known Born—Bjerrum equation is unsatisfactory, too. According to the experiences of the

author, there is only one way to establish the characteristics of ionic radii in solutions. In the method evolved by the author, the value of $r_{cryst.}$ was established with certain correction, the value of which was thermochemically defined. When the lattice energy and the radius of one of the ions are known, then the "thermochemical ionic radii" calculated with the use of the Kapustinsky equation can, in certain instances, be applied instead of the crystallographic ionic radii.

ИОННЫЕ РАДИУСЫ В РАСТВОРАХ

К. П. МИЩЕНКО

(Ленинградский Химический Технологический институт)

Р е з ю м е

При изучении вопроса о ионных радиусах в растворах выясняется, что под выражением «эффективный радиус ионов» в зависимости от экспериментальных условий подразумеваются разные понятия. Уравнение Дюбая-Хюккеля, расширенное понятием «среднего минимального расстояния» (å), нельзя считать подходящим для оценки $r_{эфф.}$ Известное уравнение Борн-Биеррума тоже не является удовлетворительным в этом отношении. Согласно мнению автора в случае модельных расчетов имеется только одна возможность для характеристики радиусов ионов в растворе. С помощью разработанного им метода автор определил величину $r_{крист}$ в растворе с известной, термохимически обоснованной корректировкой. Если энергия решетки и радиус одного иона известны, тогда вычисленные из уравнения Капустинского «термохимические радиусы ионов» в известных случаях могут применяться вместо кристаллографических радиусов.

Prof. K. P. Mischtschenko, Chemisch-Technologisches Institut, Leningrad, UdSSR.

DÉCOMPOSITION EXPLOSIVE ET FLAMMES ATOMIQUES D'ACIDE AZOTHYDRIQUE NORMAL ET LOURD

LA TRANSITION $^3\Pi - {}^3\Sigma$ DE NH ET ND

GUY PANNETIER et HENRI GUENEBAUT

(Faculté des Sciences de Paris)

Reçu le 17 juillet 1958*

Introduction

En 1951, l'étude de la décomposition explosive de l'acide azothydrique [1] permettait à l'un d'entre nous et A. G. Gaydon de mettre en évidence deux nouvelles séquences de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ du radical NH. En 1955 [2], les auteurs et A. G. Gaydon étendaient cette étude à l'acide azothydrique lourd et obtenaient des résultats équivalents vis-à-vis de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de ND.

Cependant, dans ces phénomènes de décomposition explosive, les bandes parasites du radical OH ou OD, généralement assez intenses, gênaient considérablement les observations dans la région de 3100 Å où se situaient la plupart des nouvelles bandes de la séquence $v' - v'' = 1 (^3\Pi - {}^3\Sigma)$ de NH et ND. — L'enregistrement discontinu du phénomène exigeait d'autre part des poses de plusieurs heures incompatibles avec la bonne résolution des spectres. Ainsi certaines bandes, du radical ND notamment, n'avaient pas été observées ou avaient été mesurées avec une précision très faible et il nous avait été difficile d'envisager une analyse rotationnelle quelconque.

La plupart de ces difficultés expérimentales ont été résolues tout récemment, grâce à la mise en évidence de l'existence d'une réaction luminiscente entre les acides N_3H, N_3D et l'hydrogène atomique [3, 4], réaction qui entraîne également une excitation des molécules NH et ND, favorable à une émission très intense de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$.

Le présent travail est une mise au point, sur l'ensemble des résultats spectroscopiques — relatifs en particulier à la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ — que les différents phénomènes dont nous venons de parler nous ont permis de préciser jusqu'ici.

* Communication présentée à la Conférence Jubilaire de la Société des Chimistes Hongrois à Budapest, le 14 mai 1958.

La transition électronique $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH et ND

Jusqu'à nos recherches personnelles sur l'acide azothydrique, la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH n'était connue que par l'émission très intense des bandes (0,0) et (1,1) à 3360 Å et 3370 Å, qui constitue la caractéristique la plus apparente de la plupart des spectres effectués en phase gazeuse en présence d'azote et d'hydrogène. Observées, tout d'abord, par EDER [5] dans la flamme de l'ammoniac et par LEWIS [6] dans un tube à décharge contenant, soit de l'ammoniac, soit un mélange d'azote et d'hydrogène, elles ont été ensuite l'objet de recherches plus approfondies de la part de FOWLER et GREGORY [7], HULTHÉN et NAKAMURA [8], puis de PEARSE [9] qui les a attribuées à une transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$. — Enfin, en 1935, FUNKE [10] en a effectué une analyse rotationnelle détaillée caractérisant de façon certaine l'émetteur et la transition électronique ; il en a déduit la valeur très approximative de 3300 cm^{-1} pour la constante de vibration ω_e dans les deux états $^3\Pi$ et $^3\Sigma$.

Les têtes des bandes Q correspondantes de ND ont été mesurées en 1950 par CHAUVIN et LEACH [11], la détermination des têtes R résulte du présent travail mais aucune analyse ne semble actuellement avoir été effectuée de ces deux bandes (0,0) et (1,1) de ND.

Au cours d'une étude sur la décomposition explosive de N_3H et N_3Cl [12] GLEU signalait, en outre, en 1926, la présence de deux bandes dégradées vers les U. V. entre 3740 Å et 3755 Å et d'une troisième à 3804 Å mais n'en fit aucune analyse — ces trois bandes peuvent d'ailleurs être observées très faiblement dans la flamme de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène ainsi que dans la combustion de ce composé dans une atmosphère de fluor [13.] — La présence des bandes de OH ne lui avait pas permis l'observation de nouvelles bandes de longueur d'onde inférieure à 3200 Å.

Dispositifs expérimentaux

A) Décomposition explosive

L'appareil utilisé a déjà été décrit, à quelques modifications près, par l'un d'entre nous et GAYDON [1], mais pour faciliter la compréhension de ce travail nous en retracerons néanmoins ici les principales caractéristiques.

La décomposition de l'acide gazeux, y est amorcée sous une pression inférieure à 100 m/m de mercure et dans une chambre à explosion cylindrique, par l'intermédiaire d'une étincelle électrique haute fréquence. La chambre à explosion, en quartz a 15 cm de longueur et 1,5 cm de diamètre ; elle est disposée suivant l'axe optique du spectrographe et terminée à ses deux extrémités par des faces planes. Par l'une d'elle s'effectue l'émission du rayonnement, la seconde est argentée extérieurement ainsi que toute la surface latérale de la chambre, pour utiliser au maximum la luminosité du phénomène.

Un nombre considérable de décompositions — 10 à 15 000 environ — étant nécessaire à l'obtention d'un spectre convenable, un dispositif automatique (Fig. 1) permet d'entretenir dans la chambre une succession d'explosions à la cadence de 1 par seconde. — A cet effet, la commande de la chambre à explosion est assurée par un robinet à vide à deux voies parallèles; entraîné électriquement en rotation, il permet de réaliser successivement, l'aspiration de l'acide dans la chambre à explosion préalablement vidée, sa décomposition sous l'influence de l'étin-

celle électrique synchronisée avec la rotation et l'évacuation des gaz en résultant, par le groupe de pompage à gros débit.

Pour les raisons de sécurité, l'acide azothydrique gazeux est préparé directement sous vide (Fig. 2) au fur et à mesure de sa consommation, en le déplacant de son sel de sodium sec par l'acide phosphorique concentré au maximum de densité. — L'attaque se fait régulièrement vers 50—60° C. — L'utilisation d'acide phosphorique présente par rapport à l'acide sulfurique dilué employé habituellement pour cette préparation [14, 15] l'avantage de fournir un acide relativement anhydre, et d'éviter ainsi au maximum l'apparition des bandes de OH à 3064 Å — par surcroît de précaution on deshydrate encore l'acide par passage dans une colonne à P_2O_5 de deux mètres de long — il permet d'autre part une préparation particulière-

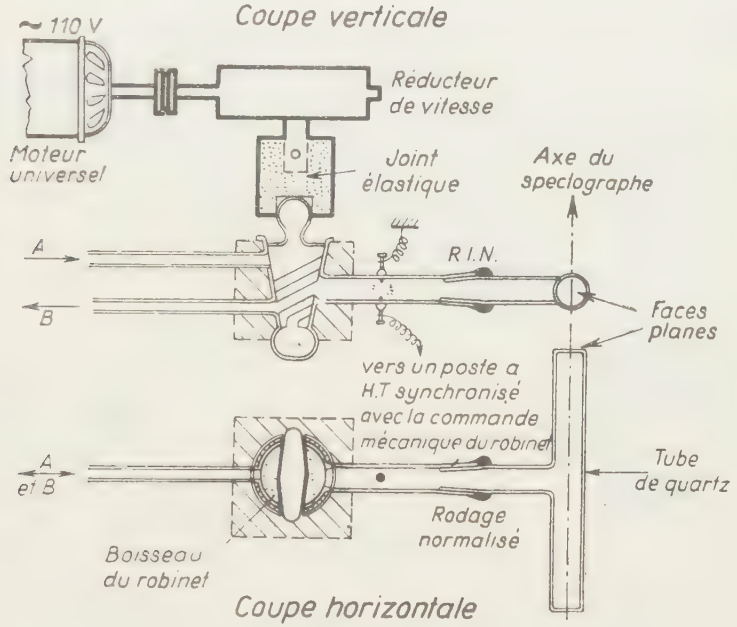


Fig. 1

ment simple de l'acide azothydrique lourd, son composé isotopique PO_4D_3 étant obtenu par action directe de l'eau lourde sur l'anhydride phosphorique [16].

Pour diminuer l'émission des bandes de CN, l'appareil est réalisé entièrement en verre pyrex. — Un filtre en verre fritté élimine les particules de P_2O_5 et d'azoture qui pourraient être entainées avec le gaz. Le robinet R est fermé en cours de manipulation, il n'est utilisé que pour l'établissement ou la suppression rapide du vide dans l'ensemble de l'appareil

B) Flammes atomiques

L'appareil est représenté sur la figure 3. La chambre à réaction sphérique de 500 cm est munie d'une fenêtre d'observation en quartz de 5 cm de diamètre et le mélange réactione y est effectué par l'intermédiaire de deux arrivées orthogonales sous des pressions comprise entre 0,5 et 1 mm de mercure et inférieures par suite à la pression critique [17] au-dessu de laquelle l'autodécomposition de N_3H devient un phénomène entretenu. Le gaz actif résul tant de la dissociation partielle par décharge électrique haute tension de gaz tels que l'hydro gène, l'oxygène, l'azote, la vapeur d'eau . . . etc. arrive par la tubulure verticale qui doit êtr aussi large et aussi courte que possible pour éviter l'effet catalytique des parois sur la recom

binaison des atomes et à l'extrémité supérieure de laquelle, un étranglement empêche la propagation de la décharge électrique à l'intérieur de la chambre. — L'acide azothydrique gazeux arrive par la tubulure horizontale et la réaction se produit entre les deux électrodes (zone hachurée). Suivant la nature du gaz actif utilisé et pour des questions de cinétique de réaction, elle peut cependant occuper tout le volume de la chambre.

Le tube à décharge est constitué par un tube en pyrex de 150 cm de longueur et 17 à 20 mm de diamètre, muni à ses deux extrémités de deux électrodes cylindriques en aluminium à la base desquelles s'effectue l'arrivée du gaz à dissocier. Un transformateur Westinghouse, alimenté en 110 volts au travers une résistance variable entretient une décharge de 1,5 K. V. A. sous une différence de potentiel de 5000 volts. — Le refroidissement du tube est assuré par une ventilation énergique.

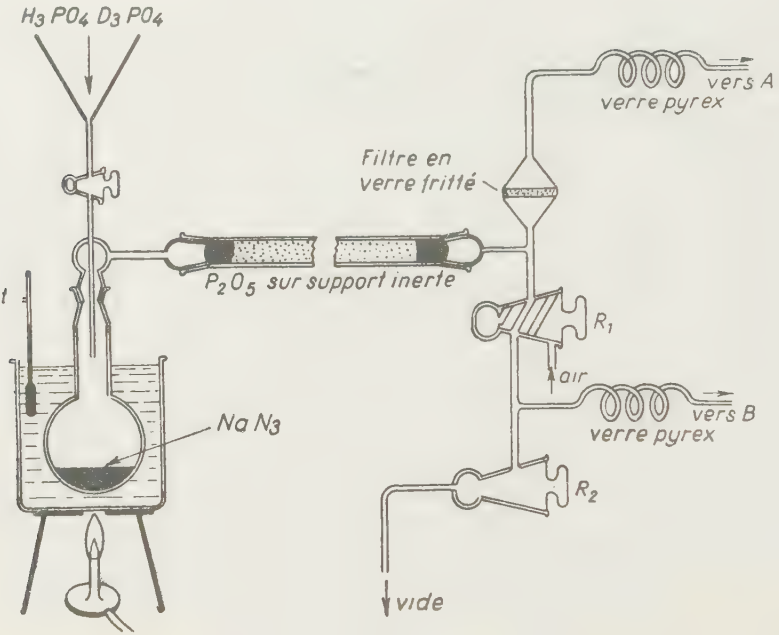


Fig. 2

Un groupe de pompage à gros débit (500 l./min. à P = 1 mm) constitué par un ensemble de deux pompes Edwards 1SC450 et 1S150, assure une circulation très rapide des gaz dans l'appareil, condition nécessaire à la réalisation de réactions très lumineuses.

Les acides N_3H et N_3D sont également préparés au fur et à mesure de leur consommation. Néanmoins, les débits gazeux exigés ici étant beaucoup plus importants que pour la décomposition explosive, il a été nécessaire d'utiliser pour la stabilité de la flamme, un ensemble de quatre réacteurs indépendants montés en dérivation sur la tubulure d'aspiration de N_3H. Pour éviter l'apparition de mousses abondantes, dans les réacteurs — phénomène consécutif à l'augmentation du débit. La réaction a d'autre part été réalisée à partir d'un acide phosphorique très légèrement dilué et de concentration expérimentalement bien déterminée.

A l'aide de cet appareillage, nous avons mis en évidence l'existence des flammes atomiques suivantes : N_3H/H, N_3H/O, N_3H/H_2O diss. et N_3H/N. Toutes ces flammes cessent lorsqu'on supprime la décharge. Dans l'étude qui va suivre, nous nous intéresserons uniquement à la première de ces réactions qui entraîne, comme pour la décomposition explosive, une dissociation complète de la molécule N_3H et conduit à un mélange gazeux final d'azote et d'hydrogène.

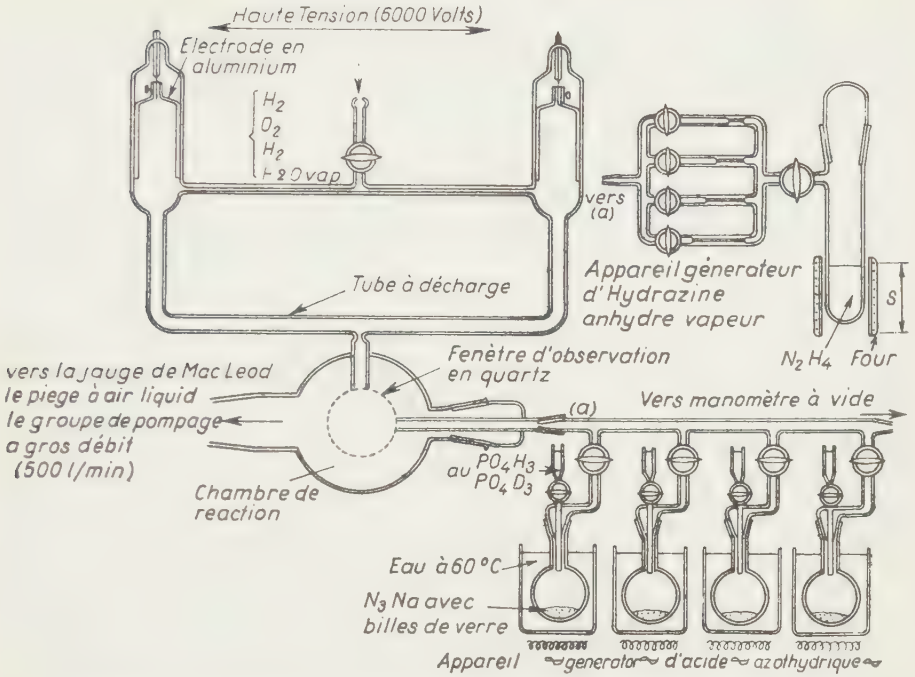


Fig. 3. Appareil pour l'étude des flammes atomiques des composés hydrogènes de l'azote (NH_3—N_2H_4—N_3H).

Résultats

L'ensemble des spectres que nous avons étudiés, est représenté sur la Fig. 4. avec, à titre de comparaison, le spectre de la flamme de combustion de l'ammoniac dans l'oxygène. Ce sont successivement les spectres de décomposition explosive de N_3H et N_3D, puis les spectres des flammes atomiques N_3H/H — 1 N_3H, 1 N_3D/H et N_3D/H.

1. *Description des spectres*

Ils sont caractérisés par une émission excessivement faible du 2ème Système Positif de l'azote dont on ne peut observer les bandes principales à 3159,3 Å et 3755,4 Å que sur des plaques très surexposées, particularité assez surprenante en fait car une molécule azotée se dissocie rarement sans émettre le rayonnement de la molécule N_2.

De 4200 Å environ à la limite supérieure de sensibilité des plaques utilisées, apparait un groupe de bandes diffuses, très intense dans les spectres de flammes atomiques mais beaucoup plus faible par contre dans les spectres

de décomposition explosive. — Ce système de bandes, identique dans tous ces phénomènes aux «bandes α» de l'ammoniac a été très étudié au cours de ces dernières années [18 à 22] et on l'attribue actuellement, sur des bases principalement expérimentales, à une transition électronique de l'émetteur triatomique NH_2 (ou ND_2) correspondant au passage d'un état électronique $2\,\Pi$ dans lequel la molécule NH_2 aurait une configuration linéaire, à un état fondamental $^2B_1$, conforme aux précisions de MULLIKEN [22] et pour lequel l'angle $N\lessdot\frac{H}{H}$ serait très faible. Dans les spectres de flamme atomique N_3H, N_3D/H et N_3D/H, la structure du groupe de bandes diffuses observé ne correspond pas exactement à celle des «bandes α» par suite de la deutération plus ou moins complète, à l'état NHD vraisemblablement, du radical formé au cours de la réaction.

On note également une émission très intense des bandes actuellement connues des transitions électroniques $^1\Pi - {}^1\Delta$ et $^3\Pi - {}^1\Sigma$ de NH et ND dont les longueurs d'onde sont groupées dans le tableau I. Les bandes Q et R de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$, qui sont signalées, correspondent en fait aux têtes des bandes Q_1 et (R_1, R_2, R_3) qui seules forment une tête. Les longueurs d'onde, indiquées entre parenthèses, pour les bandes (0,0) et (1,1) de ND, résultent des mesures de CHAUVIN et LEACH qui ont signalé ces bandes pour la première fois en 1950 [11]. Comme en témoigne le Tableau I, les circonstances expérimentales dans lesquelles ces auteurs ont opéré ne semblent pas leur avoir permis de les identifier avec une bonne précision.

Tableau I

			λ_{NH}(Å)	λ_{ND}(Å)	
$^1\pi$—$^1\Delta$	(1,0)		3035	3075	
	(0,0)		3240	3235	
	(0,1)		3610	3501	
$^3\pi$—$^3\Sigma$	(0,0)	Q	3360,0·	3354,0*	(3356)
		R	3281,0·	3302,5*	
	(1,1)	Q	3370,9·	3363,5*	(3371)
		R	3307,5·	3317,0*	

* Nouvelles bandes ou valeurs résultant du présent travail.
· Valeurs tirées des publications de FUNKE [10].

Enfin, aux longeurs d'onde indiquées dans le Tableau II, on observe un certain nombre de nouvelles bandes groupées d'une part vers 3000—3200 Å (dégradées vers 1, I. R.) d'autre part au voisinage du système (0,0)—(1,1), $^3\Pi - {}^3\Sigma$ signalé précédemment (dégr. I. R.) et enfin vers 3600—3800 Å (dégr. U. V.). La structure rotationnelle de toutes ces bandes, caractéristique d'un émetteur diatomique, est très marquée, mais on peut cependant l'observer plus nettement sur les spectres de flamme atomique où l'on bénéficie à la

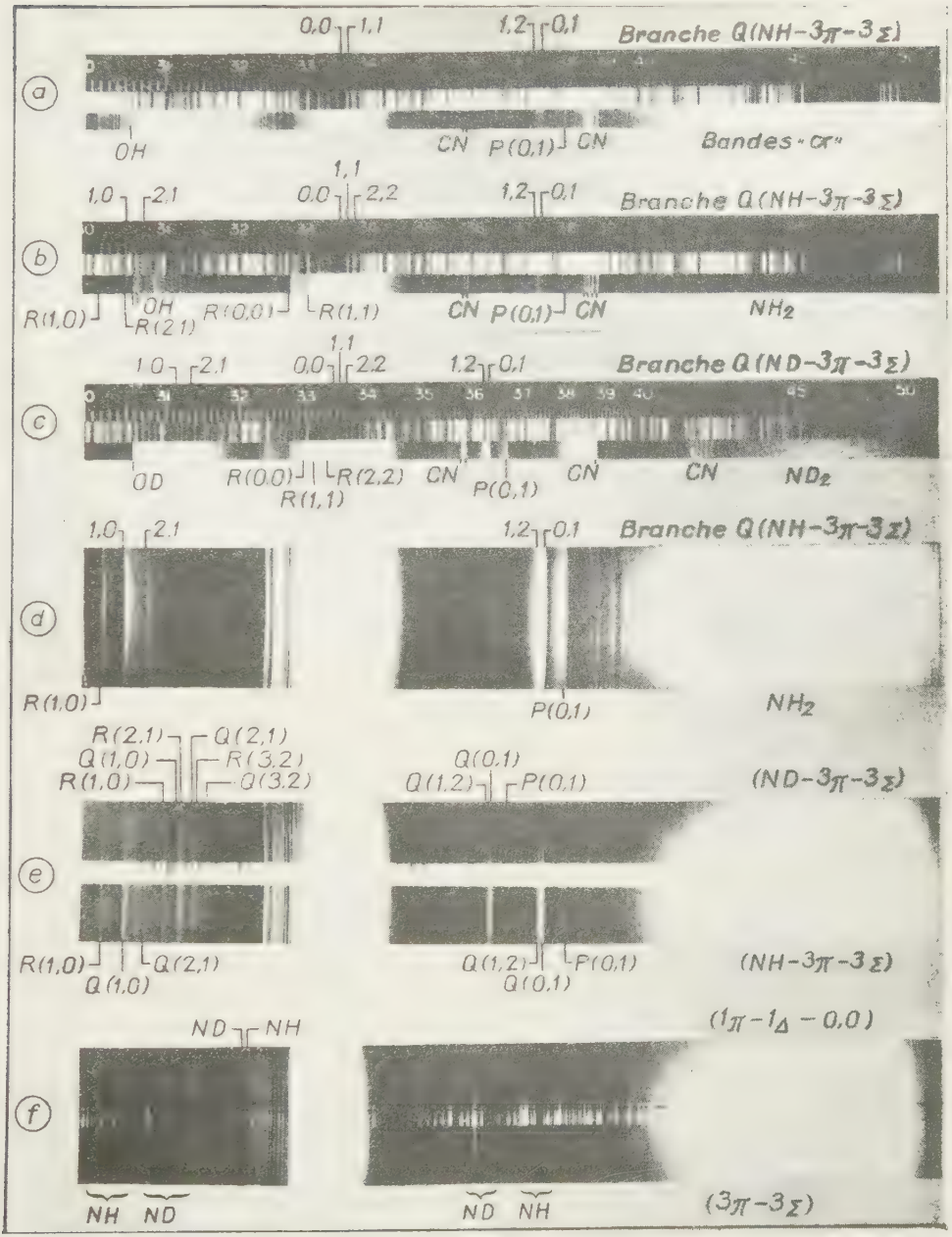


Fig. 4. (Spectres Médium Quartz-Plaques Kodak Oa—O). (a) Flamme NH_3, O_2 (b et c) Décomposition explosive (pose 6^b) N_3H et N_3D (d, e, f) Flammes atomiques (pose $I/2^b$) N_3H/H—I N_3H, I N_3D/H—N_3D/H.

fois d'un phénomène continu plus lumineux et de l'absence totale des bandes parasites des radicaux OH et CN restées relativement intenses dans les autres spectres malgré les précautions prises pour les éliminer. Etant donné la nature des composés intervenant dans les réactions étudiées ici et la concentration très nette des nouvelles bandes observées en trois domaines distincts de longueur d'onde dont l'un se situe au voisinage du système $^3\Pi - {}^3\Sigma$ (0,0—1,1), il y a une grande probabilité pour que les radicaux responsables de ces émissions soient, suivant les cas, NH ou ND et pour que l'on se trouve en présence de deux nouvelles séquences de la transition électronique $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de ces radicaux.

Nous avons respecté dans chaque ligne du Tableau II, la correspondance qui semble exister entre les bandes de NH (?) et celles de ND (?). On y remarque que les bandes à 3100,0 Å et 3122,0 Å, certainement présentes dans le spectre de décomposition explosive de N_3D, n'ont pas pu y être observées par suite de leur disparition sous l'émission très intense du radical OD, que les bandes observées à 3141,9 Å et 3157,0 Å dans la flamme atomique N_3D/H, n'ont pas leur correspondance dans les autres spectres (étant donnée l'intensité des raies de OD il est difficile de décider de leur présence dans le spectre de décomposition explosive de N_3D), enfin que la bande de NH (?) à 3054,7 Å n'apparait pas dans le spectre N_3H/H.

Tableau II

Acide azothydrique normal					Acide azothydrique lourd				± Δλ Å
Décomposition explosive		Flamme Atomique		ν cm^{-1}	Décomposition explosive		Flamme Atomique		± ν cm^{-1}	
λ(Å)	(I)	λ(Å)	(I)		λ(Å)	(I)	λ(Å)	(I)		
3023,0	3	3023,0	3	33.070	*	?	3100,0	3	32.249	0,2
3051,0	3	3051,0	4	32.767	3119,5*	?	3119,5	4	32.047	0,2
3054,7	3		0	32.727	*	?	3122,0	4	32.022	0,2
3076,2*	2	3076,2	2	32.498	3137,0*	?	3137,0	3	31.868	0,2
—	0	—	0		—	?	3141,9	2	31.819	0,3
—	0	—	0		—	?	3157,0	1	31.667	0,3
—		—			3336,0		3336,0		29.967	0,3
3383,5	5	3383,5	5	29.545	3372,8	5	3372,8	5	29.640	0,2
3743,2	5	3743,2	4	26.708	3635,0	5	3635,0	4	27.502	0,2
3752,1	4	3752,1	5	26.644	3637,7	4	3637,7	5	27.482	0,2
3803,8	4	3803,8	4	26.282	3676,3	4	3676,3	4	27.194	0,2

* Bandes présentes mais recouvertes par les bandes de OH ou de OD.
(I) Intensités évaluées visuellement sur la base de 10 pour (0,0).

2. *Identification des bandes du Tableau II*

Elle a été effectuée successivement par classification en schéma de Deslandres, puis par comparaison de la structure rotationnelle de certaines de ces bandes avec celle des bandes (0,0) et (1,1) déjà analysées par FUNKE.

a) Classification en Schéma de Deslandres

A l'exception des 1°, 3°, 5°, 7° et dernière, les bandes du Tableau II peuvent être classées d'une manière satisfaisante avec les bandes Q (0,0) et Q (1,1) du système $^3\Pi - {}^3\Sigma$ en deux schémas vibrationnels de Deslandres authentifiant avec certitude leur appartenance à une branche Q de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ du radical NH (Schéma I) et du radical ND (Schéma II).

Schéma I (NH)

v' \ v''	0		1		2
0	29 753 (3 014)	(3 109)	26 644 (3 014)		
1	32 767	(3 109)	29 658 (2 840)	(2 950)	26 708 (2 837)
2			32 498	(2 953)	29 545

Schéma II (ND)

v' \ v''	0		1		2
0	29 806 (2 241)	(2 324)	27 482 (2 240)		
1	32 047	(2 325)	29 722 (2 146)	(2 220)	27 502 (2 138)
2			31 868	(2 228)	29 640 (2 027)
3					31 667

Les autres bandes correspondraient aux têtes des branches R et P de cette même transition et bien que leur caractérisation ne puisse être établie avec certitude par l'analyse vibrationnelle, il semble que l'on puisse les attribuer aux transitions de vibration suivantes :

	NH	ND
R (1,0)	3023,0	3100,0
R (2,1)	3054,7	3122,0
R (3,2)		3141,9
R (2,2)		3336,0
P (0,1)	3803,8	3676,3

La bande de ND observée à 3141,9 Å, concorde bien avec la position théorique de la bande R (3,2) prévue à 3143 ± 2 Å mais la proximité de la bande Q_{ND} (2,1) ne nous permet pas de juger avec certitude de sa structure rotationnelle, ni de déterminer s'il ne s'agit pas d'une juxtaposition heureuse des raies de rotation.

b) Structure rotationnelle

Nous préparons actuellement, à partir des phénomènes décrits précédemment, une analyse rotationnelle de certaines des nouvelles bandes de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH et ND. Cette étude fera l'objet de publications ultérieures mais nous voudrions néanmoins signaler ici qu'elle nous permet déjà de confirmer l'identification des bandes P (0,1) et R (1,0) de NH que nous venons de préciser sous réserve de justification théorique.

Les valeurs des constantes de rotation que l'on peut déduire de nos premières observations concordent bien avec les résultats de FUNKE, mais les valeurs Δ G′ 1/2 et Δ G″ 1/2 obtenues à partir des relations de JENKINS et

Tableau III

Têtes de bande de la transition électronique $3\Pi - 3\Sigma$ *de* NH *et* ND

NH		ND		Dégradée	Tête	v′	v″
λ_{air}(Å)	γ(cm^{-1})	λ_{air}(Å)	γ(cm^{-1})				
			Séquence v′ − v″ = +1				
3023,0	33.070	3100,0	32.249	Rouge	R	1	0
3051,0	32.767	3119,5	32.047	R	Q	1	0
3054,7	32.727	3122,0	32.022	R	R (?)	2	1
3076,2	32.498	3137,0	31.868	R	Q	2	1
		3141,9	31.819	R	R (?)	3	2
		3157,0	31.667	R	Q	3	2
			Séquence v′ − v″ = 0				
3281,0	30.470	3302,5	30.271	R	R (?)	0	0
3307,5	30.225	3317,0	30.139	R	R (?)	1	1
		3336,0	29.967	R	R (?)	2	2
3360,0	29.753	3354,1	29.806	R	Q	0	0
3370,9	29.658	3363,5	29.722	R	Q	1	1
3383,5	29.545	3372,8	29.640	R	Q	2	2
			Séquence v′ − v″ = −1				
3743,2	26.708	3635,0	27.502	Violet	Q	1	2
3752,1	26.644	3637,7	27.482	V	Q	0	1
3803,8	26.282	3676,3	27.194	V	P	0	1

McKellar [23] apparaissent légèrement supérieures à celles déduites de la classification précédente.

En résumé, il résulte de cette étude, la mise en évidence des deux nouvelles séquences $v' - v'' = -1$ et $+1$ de la transition $^3\pi - {}^3\Sigma$ de NH et ND. Les différentes bandes signalées dans le Tableau II seraient donc en réalité triples et les têtes les plus intenses effectivement mesurées appartiendraient, soit aux bandes Q_1 et (R_1, R_2, R_3) pour les séquences $+1$ et 0 soit aux branches Q_3 et (P_1, P_2, P_3) pour la séquence -1. Nous pouvons ainsi donner le tableau général III des différentes bandes actuellement connues de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$.

3. *Analyse de vibration de la transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH et ND*

a) Calcul des constantes de vibration

Si l'on ne tient pas compte de la rotation et si l'on néglige les termes cubiques et supérieurs, le nombre d'onde $\nu\,(v', v'')\ \mathrm{cm}^{-1}$ d'une bande de vibration correspondant à la transition $v' \rightarrow v''$ entre deux états électroniques déterminés d'une molécule diatomique, est donné par la relation :

$$\nu(v'\,v'') = \nu_e + \omega_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e' x_e'\left(v' + \frac{1}{2}\right)^2 - \left[\omega_e''\left(v'' + \frac{1}{2}\right) - \omega_e'' x_e''\left(v'' + \frac{1}{2}\right)^2\right]$$

où ω_e et ω_e' représentent respectivement les fréquences fondamentales de vibration des états électroniques supérieur et inférieur ; $\omega_e' x_e'$ et $\omega_e'' x_e''$ les constantes d'anharmonicité de ces états ; ν_e représente l'énergie électronique.

A partir de cette relation et des schémas de Deslandres précédents, on peut donc écrire :

		(NH)	(ND)
Etat $^3\Pi$	$\Delta G'_{\frac{1}{2}} = \nu_{1,v''} - \nu_{0,v''} = \omega_e' - 2\,\omega_e' x_e' =$	3014 cm^{-1}	2240 cm^{-1}
	$\Delta G'_{1\frac{1}{2}} = \nu_{2,v''} - \nu_{1,v''} = \omega_e' - 4\,\omega_e' x_e' =$	2839	2142
Etat $^3\Sigma$	$\Delta G_{1\frac{1}{2}} = \nu_{v',0} - \nu_{v',1} = \omega_e'' - 2\,\omega_e'' x_e'' =$	3109	2324
	$\Delta G_{1\frac{1}{2}} = \nu_{v',1} - \nu_{v',2} = \omega_e'' = 4\,\omega_e'' x_e'' =$	2952	2224

et en déduire les valeurs suivantes pour les constantes de vibration :

	Etat $^3\Pi$		Etat $^3\Sigma$	
	$\omega_e(\mathrm{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\mathrm{cm}^{-1})$	$\omega_e(\mathrm{cm}^{-1})$	$\omega_e x_e(\mathrm{cm}^{-1})$
NH	3188	87,5	3266	78,5
ND	2338	49	2424	50

b) Constante de déplacement isotopique

Pour deux molécules isotopiques telles que NH et ND la force de rappel k_e reste constante puisqu'elle ne dépend que de la configuration électronique

de la molécule. Sa valeur étant d'autre part donnée par la relation $k_e = 4\pi^2\mu c^2\omega_e^2$ on en déduit que ω_e est proportionnel à $\frac{1}{\sqrt{\mu}}$ et, en attribuant l'exposant i aux constantes relatives à la molécule ND, on peut écrire la relation isotopique

$$\varrho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}} = \frac{\omega_e^i}{\omega_e} \qquad (1)$$

qui présente l'intérêt de permettre une comparaison entre la valeur théorique de la constante de déplacement isotopique $\varrho = \sqrt{\frac{\mu}{\mu^i}}$ calculée directement à partir des masses atomique de l'hydrogène, l'azote et le deutérium et la valeur expérimentale que l'on peut déduire des analyses vibrationnelles précédentes. On obtient ainsi

ϱ (théorique) = 0,731

$$\frac{\omega_e'^i}{\omega_e'} = 0{,}733 \qquad \frac{\omega_e''^i}{\omega_e''} = 0{,}742$$

Aux erreurs expérimentales près, attribuées en particulier au fait que nous avons effectué nos analyses à partir des têtes de bandes au lieu des bandes origines, ces valeurs montrent que la comparaison des fréquences fondamentales ω_e et ω_e^i est en accord satisfaisant avec la théorie et confirment les analyses précédentes.

Remarque : Nous avons signalé dans le Tableau II, la diminution très marquée de l'intensité des bandes (2,1) et plus particulièrement (3,2) de NH par rapport aux bandes correspondantes de ND dans les spectres de flamme atomique. Dans l'hypothèse d'un équilibre thermique de la réaction, il est possible d'expliquer cette particularité à partir de la relation de distribution de Maxwell—Boltzmann $I = e^{-E/kt}$; la constante de vibration ω_e (ND) étant inférieure à ω_e (NH), le niveau de vibration v' (ND) correspond en effet à une énergie inférieure à celle du niveau correspondant de NH et par suite à une population plus importante. En prenant $T = 2000°$ K nous obtenons ainsi :

pour la bande (2,1)

$$\frac{I_{ND}}{I_{NH}} = \frac{e^{-34292/kt}}{e^{-35607/kt}} = 2{,}6$$

pour la bande (3,2)

$$\frac{I_{ND}}{I_{NH}} = \frac{e^{-36211/kt}}{e^{-38259/kt}} = 4{,}3$$

D'un autre point de vue les têtes de bande de NH étant plus éloignées de la bande origine, correspondent à une énergie rotationnelle plus élevée et sont par suite normalement plus faibles que les bandes correspondantes de ND.

4. *Energie de dissociation*

Etant donné le nombre très restreint de niveaux de vibration dont nous disposons ici, nous ne pouvons envisager une détermination expérimentale précise de l'énergie de dissociation D_0o des molécules NH et ND dans leur état fondamental $^3\Sigma^-$. Néanmoins, la littérature actuelle, relative aux valeurs de ces énergies de dissociation, ne mentionnant que des résultats purement théoriques ou basés sur des comparaisons entre molécules de même famille, les déterminations expérimentales que nous pouvons envisager ici à partir de la relation d'extrapolation linéaire de BIRGE—SPONER

$$D_0 = \frac{\omega_e^2}{4\omega_e x_e} - \frac{\omega_e}{2}$$

présentent un certain intérêt scientifique, malgré le caractère approximatif de la méthode utilisée qui fournit en général des valeurs supérieures de 10 à 20% aux valeurs réelles. Nous obtenons ainsi :

$$D_0^0\ (NH) = 32338\ cm^{-1} = 4{,}0\ e.\ v.$$

$$D_0^0\ (ND) = 28167\ cm^{-1} = 3{,}5\ e.\ v.$$

Ces valeurs sont évidemment très voisines l'une de l'autre en regard de la double imprécision résultant de la détermination des constantes de vibration à partir des têtes de bandes et du principe de la méthode d'extrapolation linéaire elle-même, elles concordent d'autre part d'une manière satisfaisante avec la valeur théorique de KING pour NH (3,42 e. v.) [24] et celle de 3,74 e. v. que GLOCKLER]25] a déduite d'une comparaison entre la force de rappel k_e et l'énergie de dissociation de différents hydrides.

Pour l'état excité $^3\Pi$, l'extrapolation linéaire de BIRGE—SPONER conduit pour NH, à $D_0\,(^3\Pi) = 27\,426\ cm^{-1}$. Si l'on ajoute à cette valeur $\nu_{00} = 29\,753\ cm^{-1}$, nous obtenons une limite à 57 180 cm^{-1} située à 25000 cm^{-1} environ au dessus de celle obtenu par extrapolation linéaire pour l'état fondamental (Fig. 1). On en déduit que l'état $^3\Pi$ de NH évolue soit vers l'état ^2D de l'azote atomique à 19 202 cm^{-1} soit vers l'état ^2P de ce même atome à 288 808 cm^{-1} sans qu'étant données les valeurs approchées de D_0 obtenues par extrapolation linéaire il nous soit permis de décider avec une certitude absolue, lequel des deux est le plus vraisemblable. Il semble ce-

pendant que ce soit le premier car l'allure de la convergence des niveaux de vibration est souvent beaucoup plus rapide pour les états les plus excités.

Pour lever définitivement cette incertitude, il faut se reporter au schéma vibrationnel de la molécule ND dans lequel on bénéficie de l'identification de la bande $Q_{ND}(3,2)$ et par suite du terme supplémentaire $\Delta G'_{2\frac{1}{2}}$. Comme le montre le Tableau IV :

Tableau IV

	$\Delta_2 G'$
$\Delta G'_{\frac{1}{2}} = 2240\ \text{cm}^{-1}$	98
$\Delta G'_{1\frac{1}{2}} = 2142\ \text{cm}^{-1}$	115
$\Delta G'_{2\frac{1}{2}} = 2027\ \text{cm}^{-1}$	

la connaissance de ce nouveau terme met très nettement en évidence l'augmentation de la convergence des niveaux de vibration de l'état $^3\Pi$ de ND au fur

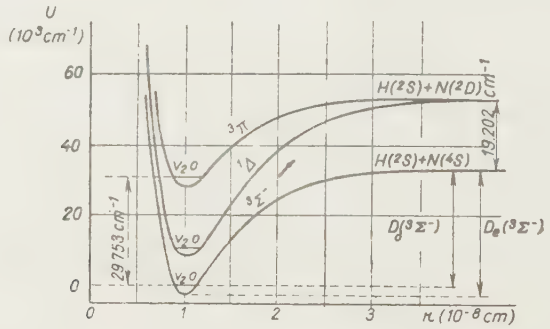


Fig. 5. Courbes de potentiel des états électroniques $^3\Pi$, $^1\Delta$, $^3\Sigma^-$ du radical NH

et à mesure que v' croît et cette vérification expérimentale pour ND d'une hypothèse que nous venons de formuler pour NH, confirme l'évolution de l'état $^3\Pi$ vers l'état N (^{2}D) de l'azote atomique.

5. *Séparation des états $^1\Delta$ et $^3\Sigma^-$ de ND*

La séparation énergétique des niveaux $^1\Delta$ et $^3\Sigma^-$ de NH et ND n'est pas donnée dans les tables de Herzberg [23] mais elle peut être déterminée (cf. Fig. 1) par la relation

$$[^1\Delta - {}^3\Sigma^-] = D_e(^3\Sigma^-) + [N(^2D) - N(^4S)] - D_e(^1\Delta)$$

Le calcul a été effectué pour la première fois pour NH, en 1952 par Florent et Leach [26] qui ont utilisé à cet effet, le résultat de notre analyse par l'évaluation de $D_e(^3\Sigma^-)$. Ils ont trouvé 1,2 e. v. et vérifié ainsi l'hypothèse

de G. Herzberg d'après laquelle la séparation des états provenant d'une même configuration électronique serait de l'ordre de 1 e. v.

A titre de confirmation de ce résultat, signalons que le calcul effectué pour ND à partir de notre valeur $D_e\,(^3\Sigma^-)$ et de la valeur $D_e\,(^1\Delta)$ déduite des analyses de Florent et Leach conduit à

$$[^1\Delta - {}^3\Sigma^-] = 0{,}7 \text{ e. v.}$$

6. *Rôle de deutérium comme traceur*

L'utilisation du deutérium comme traceur dans la réaction de flamme atomique N_3H, H (spectres *d*, *e*, *f*) entraine une remarque importante, concernant l'intensité relative $\frac{I_{ND}}{I_{NH}}$ qui malgré la valeur très élevée qu'elle atteint pour le système triplet, conduit, pour le système singulet à un rapport particulièrement faible :

$$N_3D + H \longrightarrow \begin{cases} ND(^3\Pi - {}^3\Sigma) \gg NH(^3\Pi - {}^3\Sigma) \\ ND(^1\Pi - {}^1\Delta) \ll NH(^1\Pi - {}^1\Delta) \end{cases} \qquad \text{(I)}$$

Il est probable d'ailleurs que l'émission NH $(^3\Pi - {}^3\Sigma)$ provienne principalement de la présence de traces de PO_4H_3 dans l'acide phosphorique lourd utilisé pour la préparation de N_3D plutôt que de l'existence de réactions d'échanges isotopiques ou d'une émission résultant effectivement de la réaction $N_3D + H$.

Il est possible d'interpréter ce résultat expérimental (I) en admettant qu'il résulte d'une simple décomposition thermique de la molécule N_3D suivant le mécanisme le plus probable, spectroscopiquement et thermodynamiquement [27], $N_3D \rightarrow N_2 + ND$, si l'état fondamental de la molécule N_3H est un état triplet. En effet, conformément à la règle de conservation du spin, nous aurions alors comme premier stade de la réaction :

$$N_3D \text{ (triplet)} + M \rightarrow N_2\,(^1\Sigma) + ND\,(^3\Pi) + M$$

$ND\,(^1\Pi)$ ne pouvant être formé à partir de ce mécanisme puisque le spin ne serait pas conservé. Par contre, quelques réactions secondaires faisant intervenir l'hydrogène atomique — N_2H (dans un état doublet) + H → NH + NH par exemple — peuvent conduire à la formation de NH $(^1\Pi)$.

Etant donné l'extrême instabilité de la molécule N_3D, il est vraisemblable que sous l'effet thermique considérable (100 K. cal) engendré par la recombinaison des atomes d'hydrogène dans la zône de réaction, cette molécule subisse effectivement dans le processus de flamme atomique une dissocia-

tion thermique directe en $ND + N_2$ plutôt que de passer par une succession de réactions telles que :

$$N_3D + H \rightarrow N_2D + NH$$
$$N_2D + H \rightarrow ND + NH$$

l'hydrogène atomique n'interviendrait ainsi dans la reaction qu'au stade de la formation du radical NH_2, ce qui permettrait d'expliquer l'émission très faible de ce radical au cours des réactions de décomposition explosive, la concentration en hydrogène atomique étant alors beaucoup plus faible.

Par contre, nous ne possédons actuellement aucune donnée expérimentale qui nous permette de confirmer que l'état fondamental de la molécule N_3H est un état triplet.

SOMMAIRE

Les auteurs présentent une étude générale des spectres d'émission obtenus à partir des phénomènes de décomposition explosive et de réaction avec l'hydrogène atomique des acides N_3H et N_3D. Il en résulte l'identification des bandes (1,0)—(2,1)—(2,2)—1,2) et (0,1) de la transition électronique $^3\Pi - {}^3\Sigma$ des radicaux NH et ND, ainsi que de la bande (3,2) de ND appartenant à la même transition. — L'analyse de vibration est effectuée et confirmée par comparaison de la valeur expérimentale de la constante de déplacement isotopique s qui en résulte, avec la valeur théorique. On en déduit l'énergie de dissociation des radicaux NH et ND par extrapolation linéaire de Birge—Sponer, l'évolution de l'état excité $^3\Pi$ vers l'état N (^{3}D) de l'azote atomique au voisinage de l'énergie de dissociation et la séparation énergétique des états électronique $^1\Delta$ et $^3\Sigma$ de ND. Enfin, dans la réaction N_3D/H, le rapport $\frac{I_{ND}}{I_{NH}}$ prend une valeur très élevée pour le système triplet mais très faible pour le système singulet ; dans l'hypothèse d'une décomposition thermique de la molécule ND, intervenant directement au cours de la réaction, ce phénomène semble pouvoir être expliqué à partir de la règle de conservation du spin, si la molécule N_3H a un état fondamental triplet.

BIBLIOGRAPHIE

1. G. Pannetier, A. G. Gaydon : J. Chim. Phys., **48,** No 5—6 (1951).
2. G. Pannetier, H. Guenebaut, A. G. Gaydon : Comptes Rendus, **240,** 958 (1955).
3. G. Pannetier, H. Guenebaut : Comptes Rendus, **245,** 929 (1957).
4. G. Pannetier, H. Guenebaut, A. G. Gaydon : Comptes Rendus, **246,** 88 (1958).
5. Eder Denkschrift der Wiener Akad., **1893,** 60, 1.
6. E. P. Lewis : Astroph. Journal, **1914,** 40, 154.
7. A. Fowler, C. C. L. Grégory : Philos. Transac., **A 218,** 351 (1919).
8. E. Hulthen, S. Nakamura : Nature, **119,** 235 (1927).
9. R. W. Pearse : Proc. Roy. Soc. of London, **A. 143,** 112 (1934).
10. G. W. Funke : Z. für Physik, **96,** 1935, 787 (1935) ; **101,** 104 (1936) ; Dissertation, Stockholm, 1936.
11. Chauvin, Leach : Comptes Rendus, **231,** 1482 (1950).
12. Gleu : Z. für Physik, **38,** 176 (1926).
13. G. Pannetier : Comptes Rendus, **232,** 817 (1951).
14. L. F. Audrieth : Chemical Reviews, **15,** 169 (1934).
15. Bulletin No 2081 du Comité Scientifique des Poudres et Explosifs.
16. G. Pannetier, H. Guenebaut : Bull. Soc. Chim. France, **1955,** 636.
17. G. Pannetier, M. Lecamp : Bull. Soc. Chim. France, **1954,** 1068.
18. G. Herzberg, D. A. Ramsay : Disc. Faraday Soc., **14,** 11 (1953).
19. S. Leach, G. Pannetier : Journ. Phys. et Rad. **15,** 413 (1954).

20. P. Proisy: Ann. de Phys. **13**, 1 (1956).
21. G. Pannetier, H. Guenebaut: Comptes Rendus, **243**, 1205 (1956).
22. D. A. Ramsay: Mém. Soc. Roy. Sc. Liège, **18**, 471 (1957).
23. G. Herzberg: Molecular Spectra and Molecular Structure I — Spectra of Diatomic Molecules, 2éme Edition (Van Nostrand, New York) p. 188.
24. G. W. King: J. Chem. Phys. **6**, 378 (1938).
25. G. Glockler: J. Chem. Phys., **16**, 602 (1948).
26. R. Florent, S. Leach: J. Phys. et Rad., **13**, No 7—8—9 (1952).
27. P. Gray: Nature, **179**, 576 (1957).

EXPLOSIVE DECOMPOSITION AND ATOMIC FLAMES OF NORMAL AND HEAVY HYDRAZOIC ACID

Transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ of NH and ND

G. PANNETIER and H. GUENEBAUT

(University, Paris)

Summary

A general study of emission spectra is published by the authors, established in connection with the reactions of the atomic hydrogen and of the explosive decomposition of the acids N_3H and N_3D. In connection with the electron transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ of the radicals NH and ND, the authors succeeded in identifying the bands (1,0)—(2,1)—(2,2)—(1,2) and (0,1), further the band ND (3,2) which also belongs to this transition. The analysis of the vibration was carried out as well. The comparison of the experimentally obtained value for the isotope exchange constant with the theoretical data confirmed the former results.

The dissociation energies of the radicals NH and ND were derived by the Birge—Sponer method of linear extrapolation as well as the formation of atomic nitrogen from the excitated state $^3\Pi$ into the state $N(^2D)$ near to the dissociation energy, further the energetical separation of the states of $^1\Delta$ and $^3\Sigma$ electrons of ND.

Finally, the quotient $\frac{I_{ND}}{I_{NH}}$ attained extremely high values with respect to the triplet system, in the reaction N_3D/H whilst being rather low with respect to the singlet system. Within the framework of the hypothesis of the thermic decomposition of the ND molecule, which directly takes place during the reaction, this phenomenon can be interpreted by applying the rule of preserving the spin when the N_3H molecule is in the triplet ground state.

ЭКСПЛОЗИВНОЕ РАЗЛОЖЕНИЕ И АТОМНОЕ ПЛАМЯ НОРМАЛЬНОЙ И ТЯЖЕЛОЙ АЗОТОВОДОРОДНОЙ КИСЛОТЫ

$^3\Pi - {}^3\Sigma$ переход NH и ND

Г. ПАННЕТИЕ и Х. ГЕНЕБО

(Университет, г. Париж)

Резюме

Авторы приводят данные об эмиссионных спектрах, снятых в связи с реакциями атомного водорода и эксплозивного разложения кислот N_3H и N_3D. В связи с переходом электронов $^3\Pi - {}^3\Sigma$ радикалов NH и ND удалось им идентифицировать полосы (1,0) — — (2,1) — (2,2) — 1,2) и (0,1), а также полосу (3,2) ND, которая принадлежит также этому переходу. Кроме этого провели анализ вибрации и доказали правильность полученных результатов путем сравнения экспериментально полученной и теоретически высчитанной величины константы σ обмена изотопов.

С помощью линейной экстраполяции Бирж—Спонера выводят энергии диссоциации радикалов NH и ND, образование атомного азота при переходе из состояния возбуждения $^3\pi$ в состояние $N/^2D$ вблизи энергии диссоциации, и энергетическое отделение электронных состояний 1_Δ и 3_Σ ND.

Наконец в реакции N_3D/H соотношение: $\frac{I_{ND}}{I_{NH}}$ достигает очень большой величины в переводе на триплетную систему и обнаруживает очень малую величину в переводе на сингулетную систему. В гипотезе на счет термического разложения молекулы ND, проходящем непосредственно в процессе реакции, это явление объясняется тем, что в случае триплетного состояния молекулы N_3H применяется закон сохранения спина.

Prof. Guy PANNETIER
Henri GUENEBAUT
12, rue Cuvier, Paris (5e)

CRITIQUE DES PROCESSUS PAR TRANSFERT ÉLECTRONIQUE CIRCULAIRE

Ch. Prévost

(Chaire de Chimie Organique á la Faculté des Sciences de Paris)

Reçu le 30 mai 1958*

1° La notion de mésomécanisme [1]

Avant d'aborder le sujet, il convient de rappeler brièvement la notion de mésomécanisme.

L'École anglaise de Ingold admet deux processus réactionnels fondamentaux pour la substitution nucléophile, et les désigne par les sigles SN_2 et SN_1.

Le processus SN_2 est le plus simple, car il consiste en une seule étape à la fois cinétique et constructive. Une particule nucléophile attaque l'atome de carbone en position diamétralement opposée à celle du substituant nucléophile porté par ce carbone ; celui-ci est éliminé et remplacé par le nouveau substituant ; il en résulte évidemment l'inversion de Walden si l'éventualité s'en présente.

Le processus SN_1 est plus complexe. L'étape cinétique est l'ionisation de la molécule organique, engendrant d'une part une particule nucléophile qui ne jouera plus aucun rôle et un ion carbénium. Ce dernier, dans une seconde étape, l'étape constructive, s'unit à une nouvelle particule nucléophile présente dans le milieu réactionnel. Il en résulte en principe la racémisation totale si l'éventualité s'en présente.

En ce qui concerne l'étape cinétique, son processus n'a pas besoin d'être précisé ; dans certains cas c'est l'attaque de la particule nucléophile de la molécule de départ par une particule électrophile du milieu qui provoque la libération de l'ion carbénium ; il est probable qu'il en est presque toujours ainsi.

L'étape cinétique n'est donc pas profondément différente dans les deux processus, l'un résultant de l'attaque nucléophile du carbone, l'autre de l'attaque électrophile de l'un de ses substituants.

Mais les étapes constructives sont encore plus proches : en somme, dans le processus SN_2, cette étape résulte de la fusion entre le nouveau sub-

* Communication présentée à la Conférence Jubilaire de la Société des Chimistes Hongrois à Budapest, le 14 mai 1958.

stituant nucléophile et un atome de carbone, en principe non polarisé au départ, mais qui se polarise au cours de la collision ; dans le processus SN_1, l'étape constructive est l'attaque de l'ion carbénium par la nouvelle particule nucléophile.

La distinction entre SN_2 et SN_1 réside donc essentiellement dans la polarisation initiale du carbone attaqué par la nouvelle particule nucléophile ; cette polarisation est en principe zéro pour SN_2 et + 1 pour SN_1.

On voit que les deux processus correspondent à des cas extrêmes difficiles à réaliser en toute pureté. Peu de liaisons entre carbone et substituant nucléophile présentent une polarisation nulle ; peu d'ions carbénium sont absolument libres, c'est à dire indépendants des particules qui les ont engendrés.

Dans le cas général, une molécule organique possède au départ une légère polarisation moyenne ; tant qu'elle reste très faible on reste très près de SN_2. Quelques liaisons carbone-particule nucléophile ont déjà une polarisation notable ; d'autre part l'attaque électrophile d'un substituant nucléophile du carbone augmente cette polarisation sans toutefois l'amener jusqu'à la rupture ionique totale, mais en la rapprochant fortement de l'ionisation franche.

Il est donc possible d'envisager une suite continue d'intermédiaires entre le processus SN_2 pur et le processus SN_1 pur. C'est ce que nous avons désigné par «mésomécanismes».

Mais, de même que les propriétés d'un édifice mésomère ne pourraient être considérées comme une moyenne pondérée des propriétés supposées des formes limites, de même les conséquences d'un mésomécanisme ne peuvent être considérées comme une moyenne pondérée des conséquences prévues pour une participation des mécanismes extrêmes SN_2 et SN_1. Il se peut même que certaines conséquences stériques, le taux de racémisation par exemple, ne soient pas intermédiaires entre celles de SN_2 pur et celles de SN_1 pur.

On admettra cependant que la vitesse de la phase constructive, c'est à dire de l'union de la nouvelle particule nucléophile au carbone est une fonction croissante de la polarisation positive de ce carbone, cette polarisation étant définie, non comme une charge électrique, mais comme une tèndance vers la structure d'une particule électrophile.

2° Les transferts electroniques circulaires

Les processus extrêmes de INGOLD et tous les processus intermédiaires introduits par la notion de mésomécanisme ne suffisent pas à rendre compte de l'ensemble des réactions observées. En particulier des anomalies apparentes dont ni SN_2 ni SN_1 ni les mésomécanismes ne permettent l'interprétation, s'expliquent facilement par l'intervention des groupes voisins, par des atta-

ques concertées ou par des «processus de transfert électronique circulaire». C'est de ces deux derniers processus, d'ailleurs non indépendants, que je discuterai ici.

On appelle réaction concertée ou push pull, un processus dans lequel la molécule organique subit deux attaques simultanées, l'une nucléophile sur le carbone, l'autre électrophile sur l'un de ses substituants.

$$B \rightarrow X - R \leftarrow A$$

Ce processus, triparticulaire si A et B sont indépendants l'un de l'autre, est assez rare, mais on en connait des exemples corroborés par la cinétique ; les conséquences stériques ou structurales sont celles de SN_2 et B est un catalyseur. Le processus se ramène à un mésomécanisme si le complexe

$$B \rightarrow X - R$$

a une durée de vie suffisante, car l'attaque électrophile de X par B a polarisé le carbone initial de R.

Il semblerait que l'attaque simultanée par A^- et B^+ provenant de la dissociation réversible

$$AB \rightleftharpoons A^- + B^+$$

soit bien plus probable ; il n'en est rien. En effet si à la fois A^- et B^+ ont respectivement un pouvoir nucléophile et un pouvoir électrophile notables, AB constitue une molécule certes dissociable, mais assimilable en moyenne à un dipôle $A^{\delta^-} \ldots B^{\delta^+}$ et ce dipôle peut attaquer la molécule RX en formant un complexe quadrupolaire

$$R^{\delta^+} \quad X^{\delta^-}$$

$$A^{\delta^-} \quad B^{\delta^+}$$

dont l'une des ruptures conduit aux produits de la réaction RA et BX.

Tel est le principe des transferts électroniques circulaires, tout se passant comme si la réaction provenait d'un écoulement d'électrons dans un système fermé.

Il reste à savoir dans quelle mesure cette conception est satisfaisante.

On sait que l'étherification d'un alcool actif au moyen de $SOCl_2$ se fait généralement avec rétention de structure.

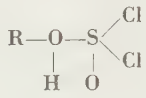
D'aucuns expliquent le fait par un produit intermédiaire :

$$R{-}OH + SOCl_2 \rightarrow R{-}O{-}SO\ Cl + Cl\ H$$

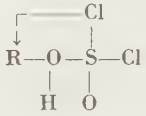
$$R{-}O{-}SOCl \rightarrow \begin{matrix} Cl \ldots\ldots SO \\ \downarrow \quad\quad | \\ R \ldots\ldots O \end{matrix} \rightarrow RCl + SO_2$$

et évidemment l'attaque de R par Cl ne peut se faire en position diamétralement opposée à O, ce qui explique la rétention de structure stérique.

Comme il a été prouvé que les composés ROSOCl, parfois isolables, sont encore stables 100 degrés au dessus de la température d'éthérification, et que leur décomposition n'engendre pas des ethers chlorhydriques stériquement purs, l'existence de cet intermédiaire parait fort improbable ; plus vraisemblablement il se fait entre R OH et $SOCl_2$ un complexe :



qui évolue selon le schéma cyclique :



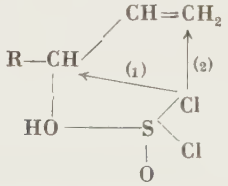
Mais les conclusions sont absolument les mêmes que dans l'hypothèse du produit intermédiaire R—O SOCl.

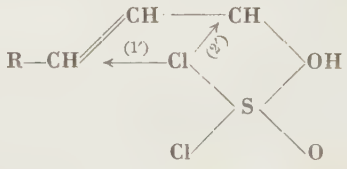
De toute façon nous pensons que tous les processus dits circulaires se font de la même façon et qu'il n'y a pas lieu d'envisager un intermédiaire stable, ce que nous ferons par la suite.

Envisageons maintenant l'éthérification d'un alcool α — éthylénique

$$R—CHOH—CH=CH_2 \text{ ou } R—CH=CH—CH_2OH$$

(par $SOCl_2$ ou PCl_3).
Chacun des complexes intermédiaires est susceptible d'une double évolution:





Dans les deux cas, il y aurait concurrence entre un processus quadrangulaire et un processus hexagonal ; l'expérience montre que les deux éthérifications conduisent à un mélange des chlorures :

$$R—CHCl—CH=CH_2 \text{ et } R—CH=CH—CH_2Cl$$

mais que les proportions des deux éthers sont différentes. Si les processus dits par transfert électronique circulaire s'effectuaient par de véritables cycles, il semblerait que les deux éthérifications dussent l'une et l'autre conduire

à une transposition quasi totale, les cycles hexagonaux étant plus faciles à faire que les cycles quadrangulaires ; or ce n'est pas le cas.

Par contre l'éthérification de l'alcool :

$$CH_3—CH=CH—CHOH—CH=CH_2$$

n'engendre que les deux chlorures transposés

$$CH_3—CHCl—CH=CH—CH=CH_2 \text{ et } CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_2Cl$$

Ce résultat semblerait bien plus satisfaisant, du fait que l'un ou l'autre chlorure serait engendré par une cyclisation hexagonale.

Mais alors, l'un ou l'autre des alcools

$$CH_3—CHOH—CH=CH—CH=CH_2 \text{ ou } CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_2OH$$

devrait conduire à des quantités prépondérantes du chlorure

$$CH_3—CH=CH—CHCl—CH=CH_2$$

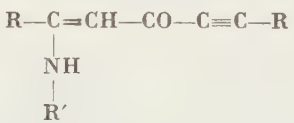
qui emprunte, dans les deux cas, le cycle hexagonal. Or l'éthérification de l'un ou l'autre de ces alcools ne conduit qu'à des mélanges des chlorures [2] :

$$CH_3—CHCl—CH=CH—CH=CH_2 \text{ et } CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_2Cl$$

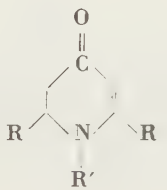
Il faudrait en conclure qu'ici les cycles quadrangulaire et octogonal ont la priorité sur le cycle hexagonal, ce qui est contraire aux idées généralement admises.

Il était bon de rechercher si dans des réactions de cyclisation véritable, c'est à dire engendrant une molécule cyclique stable, la facilité de fermeture du cycle avait ou n'avait pas une importance primordiale, en particulier si une polarisation défavorable de la molécule n'entravait pas la formation de cycles stables au profit de celle de cycles moins stables.

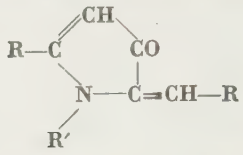
Or la cyclisation des dérivés d'addition des amines primaires aux cétones α-α'-diacétyleniques :



fournit bien la pyridone :



qui correspond à la cyclisation hexagonale, mais aussi le composé



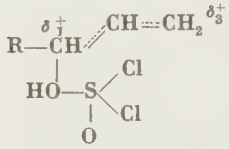
résultant d'une cyclisation pentagonale en contradiction avec la polarité induite sur la triple liaison.

On voit donc que, même si la polarité est défavorable, le cycle pentagonal concurrence ici le cycle hexagonal. En d'autres termes, pour les cyclisations vraies, la facilité de fermeture du cycle a une importance au moins égale à celle des polarités.

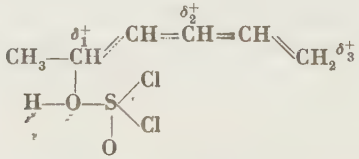
Il n'en est plus de même pour les réactions dites par transfert électronique circulaire.

Si $SOCl_2$ éthérifie facilement les alcools saturés, c'est que le cycle quadrangulaire, improbable dans les cyclisations vraies, est ici de formation facile.

Si $SOCl_2$ éthérifie les alcools α-éthyléniques avec transposition notable, c'est que la polarisation δ_3 du carbone en β de l'hydroxyle est notable dans le complexe



Au contraire, dans un complexe tel que



l'attaque du chlore n'est efficace que sur les carbones nettement polarisés δ_1 et δ_3.

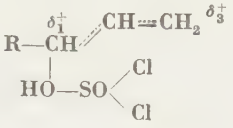
Pour que notre interprétation soit correcte, il faut justifier les polarisations des divers atomes intéressés. C'est ce que va faire la théorie des mésomécanismes.

Dans l'ion mésomère

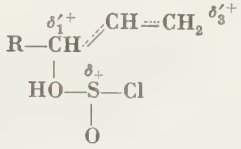
δ_1 et δ_3 sont du même ordre de grandeur et voisins de 1/2 ; en effet les réactions par ion carbénium qui se terminent par la soudure de la particule nucléophile Y^- avec l'ion mésomère, engendrent des quantités comparables de :

$$R—CHY—CH=CH_2 \text{ et de } R—CH=CH—CH_2Y$$

Or les polarités du complexe



ou, plus probablement comme nous l'allons voir celles de l'ion mésomère :



sont intermédiaires entre celles, sensiblement nulles d'une molécule telle que

$$R—CHX—CH=CH_2$$

et celles de l'ion mésomère : δ_1' et δ_3' doivent rester voisins.

Au contraire, toute réaction SN_1 effectuée sur l'un des chlorures :

$$CH_3CHCl—CH=CH—CH=CH^2 \text{ ou } CH^3—CH=CH—CH=CH—CH_2Cl$$

ne conduit qu'à un mélange (le même) des produits :

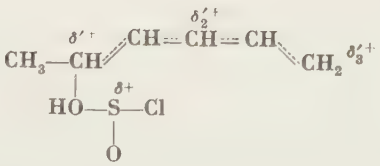
$$CH_3CHY—CH=CH—CH=CH_2 \text{ et } CH_3—CH=CH—CH=CH—CH_2Y$$

Ceci veut dire que dans l'ion mésomère :

$$CH_3—\overset{\delta_1}{C}H=CH=\overset{\delta_2}{C}H—CH=\overset{\delta_3}{C}H_2$$

δ_2 est négligeable devant δ_1 et δ_3 voisins de 1/2.

Dès lors la théorie des mésomécanismes nous indique que dans l'ion mésomère



la charge δ_2 est absolument négligeable.

On arrive donc à concilier tous les faits par l'hypothèse suivante :

Dans les réactions dites par processus électronique circulaire, les polarités de l'atome de carbone sur lequel doit s'effectuer l'attaque nucléophile qui ferme le cycle ont une importance bien plus grande que la probabilité de fermeture de ce cycle.

Cette conclusion nous amène à penser que ces processus dits par transfert électronique circulaire ne font pas intervenir de véritables cycles ; en d'autres termes, il est probable que les atomes qui participent à ces prétendus cycles ne sont jamais reliés simultanément par une part élevée de covalence. On peut aller plus loin, et penser que le cycle est rompu au cours de la réaction.

Dès lors les processus dits par transferts électroniques circulaire seraient en réalité les processus d'attaque de deux dipôles assez efficaces pour rompre la liaison de l'un d'eux :

$$R - X + B \cdots A \rightarrow \overset{\delta^+}{R} - X \cdots \overset{\delta^+}{B} + A^-$$

A^- réattaquerait ultérieurement R^+ pour former RA.

Il n'en est pas moins vrai que la position dans l'espace de A^- au moment de sa libération n'est pas quelconque.

Si R^+ est un ion simple, A^- a une plus grande probabilité de l'attaquer du côté de X, car il se trouve de ce côté, et la rétention, tout au moins partielle, de structure s'explique encore. Si R^+ est un ion mésomère, et si la polarisation du carbone en β de X est suffisante, A^- qui se trouve à proximité de ce carbone l'attaquera sélectivement, ce qui explique les transpositions allyliques simples et les «transports d'activité optique» par transfert électronique circulaire ; mais si la polarisation de l'atome de carbone en β de X est négligeable, malgré la proximité de A^-, l'attaque en β sera inopérante et A^- ne se fixera que sur le carbone originel ou sur le carbone en δ s'il est, lui aussi suffisamment polarisé.

En conclusion, si l'expression transfert électronique circulaire reste commode, elle ne correspond pas à une réalité en ce sens qu'il ne semble pas qu'un cycle, même transitoire intervienne dans ce processus.

RÉSUMÉ

Il ressort d'une expérience cruciale que les règles qui président à la formation des cycles véritables ne sont pas valables pour les réactions dites par transfert électronique circulaire, dans lesquelles la polarisation du carbone récepteur a une importance prépondérante. Ceci amène à considérer les processus par transfert électronique circulaire comme des mésomécanismes dans lesquels une particule nucléophile, libérée par une collision entre dipôles, réattaque un complexe. Si cet ion complexe est mésomère, la particule nucléophile a l'alternative entre divers pôles fractionnaires, mais ne saurait s'unir qu'à ceux dont la polarisation est notable, la facilité de formation d'un cycle n'ayant qu'un effet orientateur, mais non prépondérant.

BIBLIOGRAPHIE

1. Ch. Prévost : Bull. Soc. Chim. **24**, 1489 (1957).
2. Ch. Prévost, Ph. Miginiac : Compt. rend. **246**, 431 (1958).

CRITICAL STUDY OF THE PROCESSES OF CIRCULAR ELECTRON TRANSFER

CH. PRÉVOST

(Department for Organic Chemistry, University, Paris)

Summary

An experience of decisive importance proved that the rules valid for the formation of real cycles do not hold in the so-called circular reactions of electron transfer where the polarization of the carbon acceptor plays a decisive role. Accordingly, the processes of circular electron transfer should be considered as a mesomechanism with the use of which a complex is attacked by a nucleophil particle liberated by the collision of dipoles. In the case when this complex ion is a mesomeric one, the nucleophil particle can freely choose among several different fractionated poles. However, it can combine by only that one which possesses a significant polarization. The possibility of ring formation is only of an orienting effect, its significance being far from decisive.

КРИТИКА ПРОЦЕССОВ ЦИРКУЛЯРНОГО ПЕРЕНОСА ЭЛЕКТРОНОВ

Ш. ПРЕВОСТ

(Кафедра органической химии Университета, г. Париж)

Резюме

Из одного решающего опыта выяснилось, что правила образования настоящих циклов не действительны для таких реакций т. н. циркулярного переноса электронов, при которых поляризация углеродного акцептора имеет решающее значение. Исходя из этого, процессы циркулярного переноса электронов нужно считать мезомеханизмом, с помощью которого освободившаяся в результате столкновения диполей нуклеофильная частица нападает на комплекс. Если этот комплексный ион является мезомером, то нуклеофильная частица может выбирать из нескольких различных фракционированных полюсов, но объединиться может только с тем, который обладает значительной поляризацией. Возможность образования кольца оказывает только ориентировочное влияние но не миеет решающего значения.

Prof. Ch. Prévost, 1, Rue Victor-Cousin, Paris (V^e^)

ZUR PHOTOCHEMIE DER KOMPLEXVERBINDUNGEN DER ÜBERGANGSMETALLE

H. L. Schläfer

(Institut für physikalische Chemie der Johann Wolfgang Goethe Universität, Frankfurt am Main)

Eingegangen am 12. Juni 1958*

Dem präparativ arbeitenden Chemiker sind zahlreiche Komplexverbindungen der Übergangsmetalle bekannt, die bei Lichteinstrahlung photochemische Umwandlungen zeigen. Nach dem für die Photochemie grundlegenden Gesetz von Grotthus—Draper ist nur von den betreffenden Komplexionen absorbiertes Licht photochemisch wirksam. Somit besteht ein enger Zusammenhang zwischen den Lichtabsorptionseigenschaften der Verbindungen einerseits und ihrer photochemischen Empfindlichkeit andererseits.

Nachdem heute bekanntlich eine Deutung der Spektren von Komplexverbindungen mit Hilfe der Ligandenfeldtheorie [1] möglich ist, kann man von hier aus den Zugang zum Verständnis der photochemischen Effekte finden.

Bei der Ligandenfeldtheorie untersucht man das Problem der Lichtabsorption von einem elektrostatischen Näherungsstandpunkt aus. Die Elektronensysteme von Zentralion und Liganden werden in erster Näherung als separate Gebilde aufgefaßt. Man betrachtet das Termsystem des freien Zentralions, das man z. B. aus der Analyse der Emissionsspektren der betreffenden Ionen kennt, im elektrischen Felde der Liganden, dem Ligandenfeld. Umgekehrt kann man untersuchen, wie sich das Termsystem der freien Liganden im Zentralionenfeld verändert. Derartige Überlegungen können mit den Hilfsmitteln der Gruppentheorie und der quantenmechanischen Störungstheorie durchgeführt werden [1]. Man findet, daß die Resultate solcher quantentheoretischen Rechnungen mit der Erfahrung in guter Übereinstimmung sind [1, 2].

Im Absorptionsspektrum eines Komplexions, das als Zentralion ein Übergangsmetallion besitzt, sollte man dann im Prinzip zwei Bereiche mit zwei Typen von Banden unterscheiden können, wie es schematisch in Abb. 1 dargestellt ist.

1. »Zentralionenbanden«, die im allgemeinen im langwelligen Spektralbereich liegen und vergleichsweise schwache Intensitäten aufweisen

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 12. Mai 1958.

(log $\varepsilon \sim 0-2$). Sie sind Übergängen im Termsystem des im Felde der Liganden befindlichen Zentralions zuzuschreiben [1, 2].

2. »Ligandenbanden«, die im allgemeinen im kurzwelligen Spektralgebiet bei Wellenlängen < 400 mμ auftreten und sehr intensiv sind (log $\varepsilon \sim 3-5$). Sie entsprechen entweder Übergängen im Termsystem des im Zentralionenfeld befindlichen Ligandenmoleküls [3] (z. B. bei Liganden wie Pyridin und aromatischen Diaminen), oder es handelt sich um sogenannte Elektronenübergangsbanden (electron transfer bzw. charge transfer bands), die einem Elektronenübergang zwischen Zentralion und Liganden zuzuordnen sind [4].

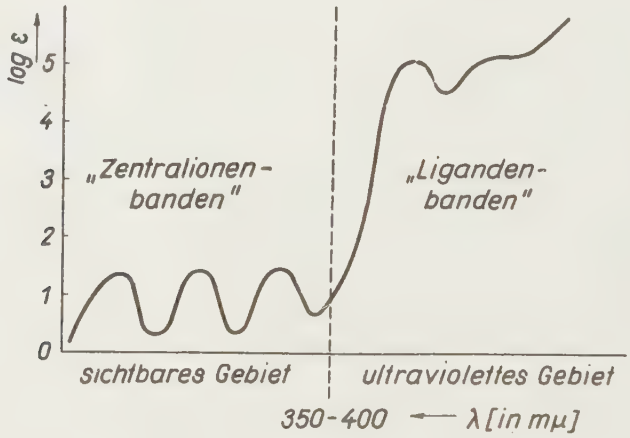


Abb. 1

In weitaus den meisten Fällen kann man in den Komplexspektren eine solche Unterscheidung treffen. Lediglich extrem kovalente Komplexe wie z. B. Carbonyl- bzw. Nitrosylkomplexe bilden eine Ausnahme.

Es liegt nun nahe, die photochemischen Effekte bei Einstrahlung von Licht in beide Arten von Absorptionsbanden getrennt zu betrachten.

Bei vielen Komplexionen findet man photochemische Zersetzung, wenn man in den intensiven kurzwelligen Ligandenbanden einstrahlt. Bei diesen Banden handelt es sich, wenn wir Komplexe mit den üblichen Ionen-, Dipol- bzw. Ionendipol-Liganden wie

F^-, Cl^-, Br^-, J^-, OH^-, H_2O, ROH, NH_3, en,* ox,** CO_3^{2-}, NO_2^-, NO_3^-, SO_4^{2-}, SO_3^{2-}, SCN^- und CN^-

betrachten, um Elektronenübergangsbanden. Die photochemischen Primärprozesse bei Einstrahlung in diesen Banden sind

* Äthylendiamin.
** Oxalation.

1. Photoreduktion, Elektronenübergang Ligand → Zentralion

$$[Me^{z+} L_n] \xrightarrow{h\nu} [Me^{(z-1)+}(L^-)L_{n-1}]$$

2. Photooxydation, Elektronenübergang Zentralion → Ligand

$$[Me^{z+} L_n] \xrightarrow{h\nu} [Me^{(z+1)+}(L^-)L_{n-1}]$$

Dabei bedeutet Me das Zentralion, L die Liganden (hier als neutrale Liganden angenommen), z die Ladungszahl des Zentralions und n die Koordinationszahl.

Ob und in welchem Umfang sekundäre Prozesse, die zu einem Zerfall bzw. einer Umwandlung des Komplexions führen können, stattfinden, hängt davon ab, in welchem Maße die Rückreaktion (←) gegenüber eventuellen Folgereaktionen des angeregten Komplexions bevorzugt ist. Bei Aquokomplexen kann z. B. eine Sauerstoffentwicklung (bei Prozeß 1) oder eine Wasserstoffentwicklung (bei Prozeß 2) infolge von sekundären Reaktionen auftreten [5, 6]. Bei Oxalatokomplexen $\left[\overset{III}{Me}\, ox_3\right]^{3-}$, Me = Fe^{3+} und Co^{3+}, beobachtet man einen Zerfall unter CO_2-Entwicklung [7, 8, 9]. Der Primärprozeß ist dabei vom Typ 1, und die Zersetzung erfolgt nach der Bruttogleichung

$$2\left[\overset{III}{Me}(C_2O_4)_3\right]^{3-} \xrightarrow{h\nu} 2\,\overset{II}{Me}C_2O_4 + 3\,C_2O_4^{2-} + 2\,CO_2\,.$$

Welche Wellenlängen des Lichtes im speziellen Fall eine photochemische Umwandlung bewirken, hängt von der spektralen Lage der betreffenden Elektronenübergangsbande ab. Bei den Aquokomplexen benötigt man kurzwelliges UV [5, 6], beim Eisen(III)-trioxalatokomplex, bei dem der Anstieg der dem innerkomplexen Oxalat zuzuordnenden Bande schon ins sichtbare Spektralgebiet hineinreicht, erhält man bereits mit längerwelligem Licht Photolyse [7]. LINHARD [10] hat darauf hingewiesen, daß Jodo-, Nitro- und Azido-(N_3^-)-Komplexe des Cobalt(III) besonders lichtempfindlich sind, da die intensiven Ligandenbanden hier sehr langwellig liegen. Über die photochemischen Prozesse bei Einstrahlung in den Elektronenübergangsbanden, die schon recht gut bekannt sind, soll hier nicht weiter berichtet werden. Wir wollen vielmehr speziell die Verhältnisse näher betrachten, die man findet, wenn man Lösungen von Komplexionen mit Licht bestrahlt, dessen Wellenlänge der Lage der langwelligen Zentralionenbanden entspricht.

Bei Einstrahlung in den langwelligen Banden der Komplexionen beobachtet man häufig, daß Ligandenaustauschreaktionen, die bereits als Dunkelreaktionen stattfinden, merklich beschleunigt werden. Dies gilt beim Arbeiten in wässeriger Lösung für Aquotisierungsreaktionen vom Typ

$$[Me\,A_6] + H_2O \rightarrow [Me\,A_5\,H_2O] + A$$

$$[Me\,A_5\,H_2O] + H_2O \rightarrow [Me\,A_4\,(H_2O)_2] + A$$

Besonders häufig findet man derartige, durch Licht beschleunigte Ligandenaustauschreaktionen bei Lösungen von Chrom(III)-Komplexen. Im folgenden wollen wir die hier vorliegenden Verhältnisse untersuchen.

Die Absorptionsspektren von Komplexionen des III-wertigen Chroms mit oktaedrischer bzw. quasioktaedrischer Symmetrie zeigen im allgemeinen zwei schwache langwellige Banden (N_1 u. N_2) neben einem UV.-Anstieg, der der Ligandenabsorption entspricht. Liegt diese hinreichend kurzwellig, wie

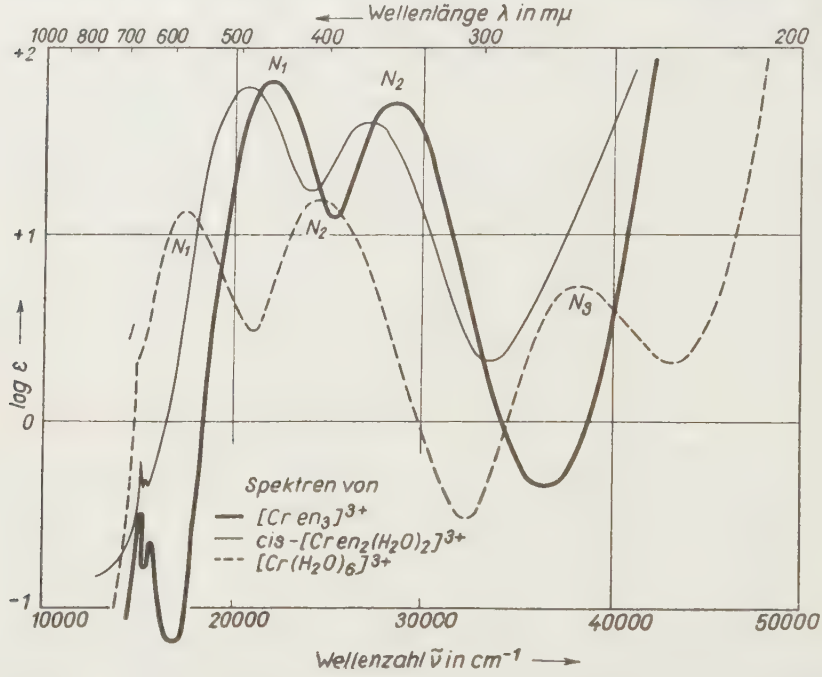


Abb. 2

im Falle des Hexaquo-Ions $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$, so tritt noch eine dritte schwache Bande (N_3) im nahen UV. auf, die sonst überdeckt wird. Neben diesen Absorptionsbanden, die Werte von $\log \varepsilon$ zwischen $\sim 1{,}1-2{,}0$ besitzen, beobachtet man bei allen Chromkomplexen im Roten einen schwachen Begleiter (I), der eine äußerst geringe Halbwertsbreite besitzt, wie man sie sonst nur bei den spitzen Banden der seltenen Erden beobachtet. Die Intensität dieser Bande, die bei allen Chromkomplexen im Spektralgebiet von $\sim 720-640$ mμ liegt, ist um den Faktor 100—1000 schwächer, als diejenige der anderen Chrombanden ($\log \varepsilon$ besitzt Werte zwischen $+0{,}3$ bis $-0{,}7$). In kristallisierten Chrom(III)-Verbindungen, z. B. im Chromalaun oder im Rubin, beobachtet man diese spitze Bande, insbesondere, wenn man zu tiefen Temperaturen

übergeht, als linienhafte Absorption. Dieses sogenannte Chromdublett, — Dublett, da eine Doppelstruktur bzw. zwei Hauptlinien beobachtet werden —, ist wiederholt eingehend untersucht worden [11].

In Abb. 2 sind als Beispiel die Absorptionsspektren von $[Cr\ en_3]^{3+}$, cis-$[Cr\ en_2(H_2O)_2]^{3+}$ und $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$ angegeben. Man sieht das Chromdublett bei der ersten Verbindung freistehend, während beim Hexaquo-Ion seine Lage nur durch eine Ausbuchtung am Rotabfall der längstwelligen Bande N_1 zu erkennen ist. Abb. 3 zeigt das Spektrum des Trioxalatokomplexions, $[Cr\ ox_3]^{3-}$.*

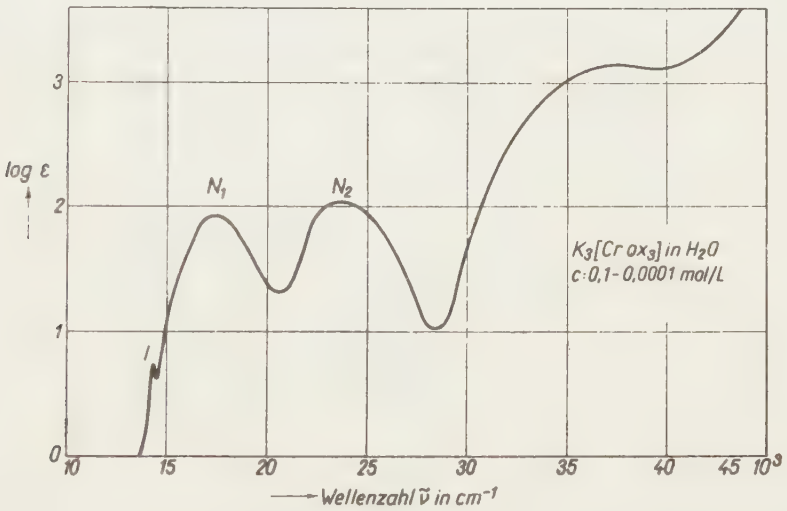


Abb. 3

Die Ligandenfeldtheorie führt zu der folgenden Deutung der Absorptionsspektren von Chrom(III)-Komplexen. Untersucht man die Veränderungen, die das Termsystem des freien Cr^{3+}-Ions in einem elektrischen Feld von 6 oktaedrisch angeordneten Ionen- bzw. Dipolliganden erfährt, so erhält man das in Abb. 4 dargestellte Termschema [2c, 12]. Auf der linken Seite sind die tiefliegenden Terme des freien Ions, die aus der Konfiguration $3d^3$ hervorgehen, eingezeichnet. Ausgezogen sind Terme der Multiplizität 4 gezeichnet, gestrichelt solche der Multiplizität 2. Rechts davon ist angegeben, welche Verschiebungen und Aufspaltungen in einem Feld oktaedrischer Symmetrie auftreten. Dabei ist die volle Konfigurationswechselwirkung zwischen den Spaltprodukten der Quartett-Terme einerseits sowie der Dublett-Terme andererseits, die aus der Konfiguration d^3 des freien Ions hervorgehen (^4F, ^4P

* Weitere Angaben über die Lage des Chromdubletts bei verschiedenen Komplexionen vergl. [10].

und ^2P, ^2D, ^2D, ^2F, ^2G, ^2H), berücksichtigt. Es sind nur die energetisch tiefliegenden Terme, die für die langwellige Absorption verantwortlich sind, gezeichnet. Die Übergänge im Termsystem eines oktaedrischen Komplexions [Cr A_6], die den beobachteten Banden I sowie N_1, N_2, (N_3) zugeordnet werden können, sind durch Pfeile kenntlich gemacht. Auf der rechten Seite ist schematisch angedeutet, welche zusätzlichen Aufspaltungen gruppentheoretisch beim Übergang zur niedrigeren Symmetrie D_3 zu erwarten sind. Diese Symmetrie entspricht Komplexen mit zweizähligen Liganden A—A vom Typ

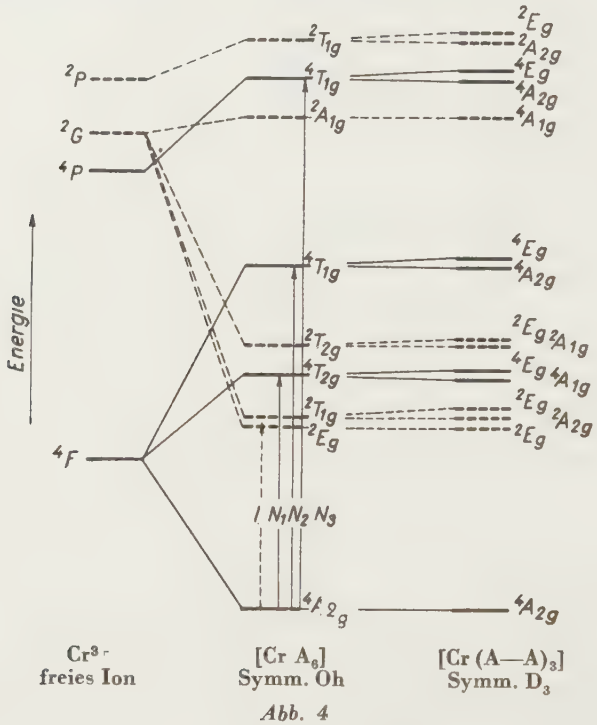


Abb. 4

[Cr(A—A)$_3$]. Im allgemeinen sind die zusätzlichen Aufspaltungen so gering, daß man sie — zumindest bei den breiten Banden N nicht beobachtet.

Die Banden N_1 und N_2 entsprechen Übergängen zwischen Spaltprodukten des ^4F-Terms, die beim Hexaquo-Ion freistehende Bande N_3 einem Übergang vom $^4A_{2g}$-Grundterm zu einem $^4T_{1g}$-Term, der aus dem über dem ^4F-Term des freien Ions liegenden ^4P-Term hervorgeht. Solche Übergänge sind als reine Elektronenübergänge verboten, jedoch in Verbindung mit geeigneten Normalschwingungen des Komplexions, wie man gruppentheoretisch zeigen kann, möglich. Während die Banden N_1, N_2 und N_3 Übergängen zwischen Quartett-Termen zuzuordnen sind, entspricht das Chromdublett I einem Interkombinationsübergang zwischen Termen verschiedener Multiplizität (Quartett-

Dublett). Ein derartiger Übergang ist noch zusätzlich infolge der verschiedenen Multiplizität der Terme verboten. Daraus ergibt sich auch die wesentlich schwächere Intensität des Chromdubletts gegenüber den übrigen Chrombanden. Solche Interkombinationsbanden kennt man aus den Spektren von Fe^{3+}- und Mn^{2+}-Komplexen, wo man im langwelligen Spektralgebiet nur schwache Interkombinationsübergänge hat [13].

Ob die Doppelstruktur der Interkombinationsbande bzw. die zwei Linien des Chromdubletts in kristallisierten Salzen den Übergängen $^4A_{2g} \rightarrow {}^2E_g$ und $^4A_{2g} - {}^2T_{1g}$ zugeordnet werden können, oder ob es sich lediglich um einen Übergang von $^4A_{2g}$ zum tiefsten Dublett-Zustand handelt und die geringe Aufspaltung auf die Spin-Bahnwechselwirkung zurückzuführen ist, ist neuerdings von SCHMIDTKE [14] in einer eingehenden theoretischen Arbeit unter-

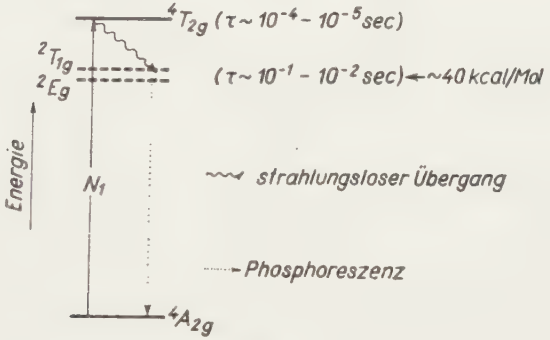


Abb. 5

sucht worden. Es konnte wahrscheinlich gemacht werden, daß die letztere Deutung zutreffend ist.

Man kann aus den experimentell zugänglichen Bandenintensitäten (ε-Werte der Bandenmaxima) sowie den zugehörigen Halbwertsbreiten die Oszillatorenstärke der entsprechenden Übergänge und damit die mittleren Lebensdauern (τ) für die angeregten Zustände abschätzen [11]. Für die Banden vom Typ N, die Übergängen zwischen Termen gleicher Multiplizität entsprechen, findet man $\tau \sim 10^{-4}$—10^{-5} sec für die angeregten Zustände und für die Interkombinationsbanden $\tau \sim 10^{-1}$—10^{-2} sec. Die angeregten Zustände ^2E_g bzw. $^2T_{1g}$ sind somit metastabile Zustände langer Lebensdauer. Eine experimentelle Bestätigung ist darin zu sehen, daß der Rubin bei Einstrahlung in einer der Banden N im Roten (6927, 6847 Å) mit einer Abklingdauer >15 sec phosphoresziert [15].

Die geschilderten Tatsachen gestatten es, die photochemischen Effekte bei Einstrahlung in den langwelligen schwachen Banden der Chrom(III)-Komplexe zu verstehen.

Strahlt man in einer der Banden N_1, N_2, (N_3) ein, so wird das Komplexion durch Wechselwirkung mit Lichtquanten primär in einen angeregten Zustand versetzt. Z. B. bei Einstrahlung in der langwelligen Bande N_1 ist dies der Zustand $^4T_{2g}$ (vergl. Abb. 5). Von dort aus kann nun sekundär ein strahlungsloser Übergang zum energetisch tieferliegenden Dublettzustand erfolgen, der eine lange Lebensdauer besitzt, da ein starkes Übergangsverbot zum Grundzustand besteht. Aus diesem metastabilen Zustand erfolgt die eigentliche Vernichtung der Anregungsenergie. Bei kristallisierten Komplexverbindungen kann sie als Phosphoreszenzstrahlung abgegeben werden. In Lösung kann sie neben einer Abführung durch Stöße zweiter Art mit Nachbarmolekülen für endotherme chemische Prozesse verbraucht werden, vorausgesetzt, daß die Aktivierungsenergie für diese Prozesse $\lesssim 39-44$ kcal/mol (entsprechend $\sim 14\,000-15\,500$ cm^{-1}) ist, also kleiner, als der Lage des Dublettzustandes auf der Energieskala entspricht. Z. B. beim $[Cr\ en_3]^{3+}$-Ion entspricht die Lage des Chromdubletts $\sim 42{,}5$ kcal/mol.

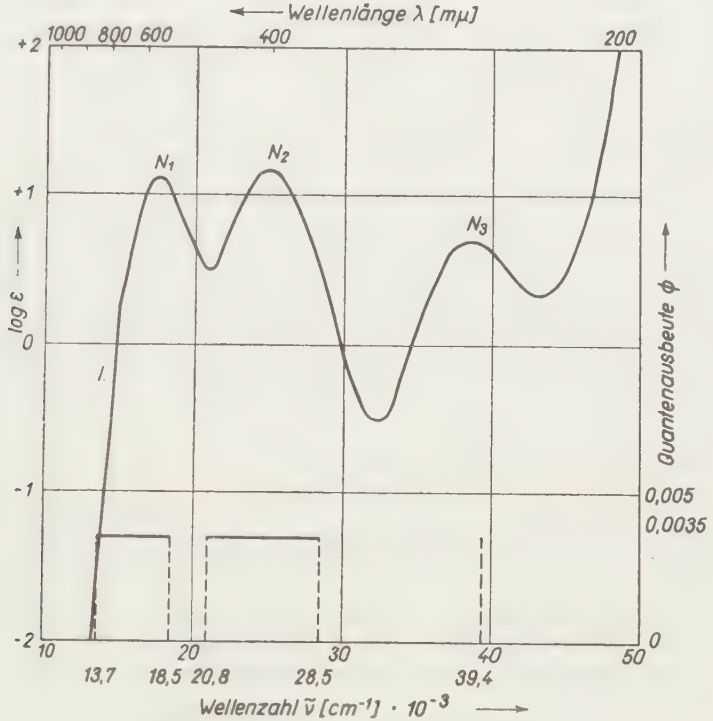
Dieser Wert stellt für die Photolyse in Lösung eine obere Grenze dar. Die Aktivierungsenergien für die Abspaltung eines Liganden in einem Chromkomplexion und Subsitution der freien Koordinationsstelle durch H_2O liegen bei den meisten Komplexen in der Größenordnung von 20—25 kcal/mol. In der folgenden Tabelle sind einige Aktivierungsenergien für die Dunkelreaktionen angegeben.

Reaktion	Aktivierungsenergie in kcal/mol	
$[Cr\ en_3]^{3+} + 2H_2O \rightarrow$ cis-$[Cr\ en_2(H_2O)_2]^{3+} +$ en	$24{,}3 \pm 0{,}3$	
cis-$[Cr\ en_2(H_2O)_2]^{3+} + 2H_2O \rightarrow [Cr\ en(H_2O)_4]^{3+} +$ en	$23{,}7 \pm 0{,}3$	(eigene Messungen)
$[Cr\ ox_2en]^- + 2H_2O \rightarrow$ cis-$[Cr\ ox_2(H_2O)_2]^- +$ en	$19{,}8 \pm 0{,}2$	
$[Cr(H_2O)_6] + 6H_2O^{18} \rightarrow [Cr(H_2O^{18})_6] + 6H_2O$	26,7	(HUNT u. PLANE [16])

Man kann so verstehen, daß durch Einstrahlung in den langwelligen schwachen Banden bei wässerigen Lösungen von Chromkomplexen eine Ligandenabspaltung mit anschließender Aquotisierung eintritt, wie sie bei vielen derartigen Verbindungen beobachtet wird.

Da der niedrigste Dublett-Zustand für die Photochemie verantwortlich ist, der stets langwelliger als die erste Chrombande N_1 liegt, ist erstens zu erwarten, daß bereits bei Einstrahlung in der ersten Chrombande N_1 Photolyse eintritt. Dies wird auch beobachtet. Zweitens sollte die Quantenausbeute praktisch weitgehend unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlten Lichtes sein, sie sollte also in allen Chrombanden N_1, N_2, (N_3) denselben Wert besitzen. Leider liegen bisher wenig quantitative Untersuchungen über die spektrale Abhängigkeit der Quantenausbeute bei Photolysen von Chrom(III)-Komplexen vor. In dem einzigen Fall, der bisher bekannt ist, nämlich dem

photochemischen Austausch von H_2O^{16} mit H_2O^{18} beim $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$-Komplex, der von amerikanischen Forschern [16] untersucht wurde, beobachtet man, daß die Quantenausbeute tatsächlich in allen drei Chrombanden den gleichen Wert besitzt (vergl. Abb. 6). Wir sind zur Zeit mit der Untersuchung weiterer Fälle beschäftigt.*



Absorptionsspektrum von $[Cr(H_2O)_6]^{3+}$
und Quantenausbeute für die Austauschreaktion
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + 6H_2O^{18} - [Cr(H_2O^{18})_6]^{3+} + 6H_2O$

Abb. 6

Einen weiteren Hinweis für die Berechtigung der dargelegten Vorstellungen stellt die von A. W. ADAMSON neuerdings gefundene Tatsache dar, daß die Razemisierung des optisch aktiven Trioxalato—Chrom (III) — Komplexes

$$d - [Cr\ ox_3]^{3-} \rightleftharpoons l - [Cr\ ox_3]^{3-}$$

(Aktivierungsenergie der Dunkelreaktion 15,8 kcal/mol) durch Einstrahlung in die Banden N_1, N_2 und I beschleunigt wird, und die Quantenausbeute praktisch unabhängig von der Wellenlänge des verwendeten Lichtes den Wert $\Phi \sim 0{,}3$ besitzt. R. A. PLANE untersuchte die Aquotisierungsreaktionen

$$[Cr(NH_3)_6]^{3+} + H_2O \rightarrow [Cr(NH_3)_5 H_2O]^{3+} + NH_3$$
$$[Cr(NH_3)_5 H_2O]^{3+} + H_2O \rightarrow [Cr(NH_3)_4 (H_2O)_2]^{3+} + NH_3$$

und stellte ebenfalls fest, daß die Quantenausbeute unabhängig von der Wellenlänge des eingestrahlen Lichtes (im Gebiet von 360—484 m μ) ist. [Noch unveröffentlicht; Privatmitteilung von Prof. A. W. ADAMSON, University of Southern California, Los Angeles.]

Ist die Aktivierungsenergie für die Ligandenabspaltung größer als die Energie, die der spektralen Lage der Interkombinationsbande d. h. des tiefstliegenden Dublettzustandes entspricht, so tritt bei Einstrahlung in die langwelligen Chrombanden keine Photolyse auf. Ein Beispiel ist das $[Cr\ ox_3]^{3-}$-Komplexion.

Ein photochemischer Mechanismus, wie er für die Chrom(III)-Komplexe diskutiert wurde, ist allgemein nur dann möglich, wenn neben Zuständen geringerer Lebensdauer, wie sie den normalen Banden der Komplexionen entsprechen, energetisch tiefliegende metastabile Zustände vorhanden sind, die sich spektroskopisch durch das Auftreten von Interkombinationsbanden bemerkbar machen. Diese Interkombinationsbanden können häufig von den wesentlich intensiveren breiten normalen Banden überdeckt sein. Man kann jedoch auf Grund theoretischer Überlegungen unter Verwendung der Ligandenfeldtheorie vorhersagen, bei welchen Komplexionen der Übergangsmetalle solche Interkombinationsbanden auftreten und in welchem Spektralbereich sie liegen. Weiterhin hängt es im speziellen Fall von der Lage, d. h. der Energie des tiefsten metastabilen Zustandes im Vergleich zur Aktivierungsenergie für die Ligandenabspaltung ab, ob die Einstrahlung zu einer photochemischen Umwandlung führt, oder nicht.

Im Falle von Komplexverbindungen, die reine Interkombinationsspektren besitzen, sollte man im Bereich der Interkombinationsbanden keine Photolyse beobachten. Dies ist bei Komplexen mit der Konfiguration d^5 des Zentralions, also mit Mn^{2+} und Fe^{3+} der Fall. Bei Zentralionen der Konfiguration d^1 und d^9, Ti^{3+} und Cu^{2+}, können keine Interkombinationsbanden sondern nur normale Banden auftreten. Komplexe mit solchen Zentralionen sollten im langwelligen Spektralbereich ebenfalls photostabil sein.

Das bisher bekannte experimentelle Material ist mit den Aussagen der Theorie in guter Übereinstimmung.

Bei der photochemischen Zersetzung von Komplexionen der Übergangsmetalle in Lösung hat man, wie dargelegt wurde, solange die elektrostatische Betrachtungsweise eine sinnvolle Näherung darstellt, zwei Fälle zu unterscheiden:

1. Die Photolyse erfolgt bei Einstrahlung in den intensiven Ligandenbanden, also im allgemeinen im UV. Dabei besteht der photochemische Primärprozess in einem Elektronenübergang zwischen Zentralion und Ligand oder umgekehrt. Dies führt zu einer Änderung der Ladungszahl des Zentralions. An den Primärprozeß können sich weitere Sekundärreaktionen anschließen, die zu einer Zersetzung des Komplexions führen können.

2. Die Photolyse erfolgt bei Einstrahlung in den langwelligen schwachen Zentralionenbanden. Hier scheint eine notwendige Bedingung das Vorhandensein energetisch tiefliegender metastabiler Zustände zu sein, die strahlungslos von höher liegenden Zuständen erreicht werden können. Spektroskopisch

machen sich die metastabilen Zustände durch das Auftreten von Interkombinationsbanden sehr geringer Halbwertsbreite und Intensität bemerkbar. Ob photochemische Zersetzung eintritt, wenn ein solcher metastabiler Zustand existiert, hängt davon ab, wie sich seine Lage auf der Energieskala zur Aktivierungsenergie für die Abspaltung eines Liganden verhält.

Wir hoffen, daß es möglich sein wird, dieses erste grobe Bild über die Photochemie der Komplexverbindungen zu verfeinern.

Mit den dargelegten Vorstellungen gelingt es heute die zunächst unübersehbare Mannigfaltigkeit der photochemischen Effekte bei Komplexverbindungen auf Grund einfacher Prinzipien zumindest qualitativ zu übersehen.

ZUSAMMENFASSUNG

Das photochemische Verhalten der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle in wässeriger Lösung wird in Zusammenhang mit den Absorptionsspektren diskutiert. Auf der Grundlage der elektrostatischen Theorie der Komplexionen (Ligandenfeldtheorie) ist es möglich in erster Näherung die photochemischen Eigenschaften entsprechender Komplexe zu verstehen. Insbesondere werden am Beispiel der Komplexverbindungen des III-wertigen Chroms die durch Lichteinstrahlung in den langwelligen schwachen Absorptionsbanden beschleunigten Aquotisierungsreaktionen behandelt.

Die Bedeutung metastabiler energetisch tiefliegender Dublettzustände langer Lebensdauer für die Photolyse im Bereich der langwelligen Zentralionenbanden wird diskutiert.

LITERATUR

1. Vergl. H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER: Angew. Chem. **66,** 768 (1954); **70,** 155 (1958). zusammenfassender Artikel von MOFFIT u. BALLHAUSEN: in Ann. Rev. Phys. Chem. **7,** 107 ff. (1957);
CHR. K. JØRGENSEN: Report to the 10th Solvay Council, Brussels, 1956 p. 355.
2. Vergl. a) Arbeiten von J. BJERRUM, C. J. BALLHAUSEN u. CHR. K. JØRGENSEN: in Acta Chem. Scand. und Kongl. Danske Videnskab. Selskab. Mat. fys. Medd. seit 1954;
b) L. E. ORGEL: J. Chem. Soc. (London), **1952,** 4756 u. weitere Arbeiten;
c) J. TANABE, S. SUGANO: J. phys. Soc. (Japan), **9,** 753, 766 (1953);
d) H. HARTMANN, H. L. SCHLÄFER u. Mitarb.: Arbeiten in Z. f. phys. Chemie, Z. f. phys. Chem. (Neue Folge) und Z. f. Naturforschung seit 1951.
3. H. L. SCHLÄFER: Z. phys. Chem. (Neue Folge), **8,** 373 (1956);
Diplomarbeit E. KÖNIG: Frankfurt am Main, 1958.
4. E. RABINOWITSCH: Rev. mod. Phys. **14,** 112 (1942);
L. E. ORGEL: Quart. Rev. (Chem. Soc. London), **8,** 422 (1954);
H. L. SCHLÄFER: Z. phys. Chem. (Neue Folge), **3,** 222, 264 (1955).
5. R. H. POTTERIL, O. J. WALKER, J. WEISS: Proc. Roy. Soc. (London), Ser. A **156,** 561 (1936).
6. J. WEISS, A. D. PORETT: Nature, **139,** 1019 (1937).
7. A. J. ALLMAND u. W. W. WEBB: J. Chem. Soc. (London), **1929,** 1518.
8. J. VRANEK: Z. Elektrochem. **23,** 336 (1917).
9. N. A. BISIKALOWA: Ukrain. Chim. Shurn. **17,** 807 (1951).
10. M. LINHARD u. H. FLYGARE: Z. anorg. u. allg. Chem. **262,** 328 (1950);
M. LINHARD u. M. WEIGEL, ebenda **266, 267,** 43, 113, 121 (1951); **263,** 245 (1950).
11. Vergl. Literaturzusammenstellung bei H. L. SCHLÄFER: Z. phys. Chem. (Neue Folge), **11,** 65 (1957).
12. R. FINKELSTEIN u. H. J. VAN VLECK: J. Chem. Phys. **8,** 790 (1940).
13. H. HARTMANN u. H. L. SCHLÄFER: Recueil Trav. chim. Pays-Bas, **75,** 648 (1956);
H. L. SCHLÄFER: Z. phys. Chem. (Neue Folge), **4,** 116 (1955);
H. L. SCHLÄFER: Habilitationsschrift Frankfurt am Main 1955.
14. H.-H. SCHMIDTKE: Dissertation, Frankfurt am Main, 1958.
15. E. GAVIOLA u. P. PRINGSHEIM: Z. Phys. **43,** 384 (1927);
E. GAVIOLA: ebenda, **42,** 853 (1927).
16. R. A. PLANE u. J. P. HUNT: J. Am. Chem. Soc. **79,** 3343 (1957).

CONTRIBUTIONS TO THE PHOTOCHEMISTRY OF THE COMPLEX COMPOUNDS OF THE TRANSITION METALS

H. L. SCHLÄFER

(Institute for Physical Chemistry, J. W. Goethe University, Frankfurt am Main)

Summary

The photochemical behaviour of the complex compounds of the transition metals observed in aqueous solutions is discussed. On the basis of the electrostatic theory of complex ions (the theory of ligand fields), the author succeeded in interpreting in first approximation the photochemical properties of the corresponding complexes. The complex compounds of trivalent chromium serve as an instructive example when discussing in detail the aquotization reactions which can be accelerated in the weak absorption bands of long wave-lengths, by adequate irradiation with light.

The significance of long-life metastable dublet states lying energetically low is discussed, with respect to the photolysis in the long wave-length domain of central ionic bands.

К ФОТОХИМИИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Х. Л. ШЛЕФЕР

(Институт физической химии Университета им. И. В. Гете, г. Франкфурт на Майне)

Резюме

Автор обсуждает фотохимическое поведение водных растворов комплексных соединений переходных металлов в связи с спектрами поглощения. На основании электростатической теории комплексных ионов в первом приближении удается объяснить фотохимические свойства соответствующих комплексов. Пример комплексных соединений трехвалентного хрома автор использует для детального обсуждения тех акватизирующих реакций, скорость которых можно повысить светооблучением в слабых абсорпционных полосах длинных волн.

Наконец обсуждает значение долговечных, метастабильных, энергетически низколежащих, дублетных состояний в фотолизе, в диапазоне длинноволновых центральных ионных полос.

Privat-Dozent Dr. Hans Ludwig SCHLÄFER; Robert Mayerstrasse 11, Frankfurt am Main 1, Deutsche Bundesrepublik

ТЕРМИЧЕСКИЙ РАСПАД ВТОРИЧНОГО ОРТОФОСФОРНОКИСЛОГО СВИНЦА

Е. ТРАУ

(Кафедра физической химии и электрохимии Горно-металлургического института, г. Краков)

Поступило 28 мая 1958*

Существует несколько весовых методов определения свинца состоящих в осаждении этого элемента в виде вторичного ортофосфорнокислого свинца. *Петрашен* [1] прокаливает полученный осадок $PbHPO_4$ и переводит его таким образом перед взвешиванием в пирофосфат. *Мозер* и *Райф* [2] а также *Губицкий*, Франк и автор настоящей статьи [3] предлагают взвешивать $PbHPO_4$ после сушки. Подобным образом поступает *Губицкий* с сотр. при определении свинца в сплаве с оловом. [4] Температуры сушки и прокаливания предлагаемые авторами этих методов не проверялись, — впрочем точно также как и в случае подавляющего большинства других методов количественного анализа, — результатами систематического термического и термогравиметрического анализов. Термогравиметрический анализ осадка $PbHPO_4$ осажденного по методу *Петрашена* или *Мозера* и *Райфа* был проведён *Дювалем* [5].

Настоящая работа имела своей целью проверить предлагаемые температуры сушки и прокаливания и установить рациональные температуры этих процессов на основании результатов термического и термогравиметрического анализов. Преимущество одновременного применения обоих этих исследовательских методов состоит — в сравнении с применением одного только метода (одной термогравиметрии) — в том что оно создаёт возможность обнаружить химические процессы или фазовые переходы протекающие без изменения веса но могущие оказывать влияние на физико-химические свойства осадка. Кроме того термический анализ предоставляет возможность непосредственным и непрерывным образом измерять температуры процессов происходящих в исследуемом веществе.

Экспериментальная часть

Вторичный ортофосфорнокислый свинец приготовлялся по методу *Губицкого, Франк* и автора [3]. Этот метод состоит в осаждении осадка фосфата, из раствора солей свинца в азотной кислоте, фосфорной кислотой и аммиаком при определенном оптимальном значении pH = 4. Для получения осадка применялись: чистый азотнокислый свинец продукция Завода Химических Реактивов в гор. Гливице, чистая для анализа концентрированная ортофосфорная кислота, чистый концентрированный раствор азотной

* Доклад на юбилейной конференции Общества венгерских химиков, Будапешт, 14 мая 1958 г.

кислоты и чистый концентрированный раствор аммиака. Применяя затем раствор с концентрацией свинца превышающей в 10 раз концентрацию раствора в описанном аналитическом методе и оперируя двадцатикратными (по объёму) количествами раствора автор получил идентичный кристаллический осадок имеющий такие же самые свойства, что указывает на пригодность этого метода осаждения $PbHPO_4$ и для препаративных целей. Известные методы описанные в литературе в патентах [6] дающие возможность получить блестящий и опализирующий пигмент основываются на применении добавки органических веществ или вторичного ортофосфата натрия.

Термический анализ полученного препарата был проведён простым методом в диапазоне температур от 20° С до 500° С при применении термопары PtRh-Pt диаметром проволоки в 0,35 мм в фарфоровом покрове и регистрирующего потенциометра, построенного по компенсационной схеме, фирмы Фоксборо. Исследуемое вещество в количестве около 4 г помещалось в фарфоровый тигель диаметром в 22 мм и высотой в 25 мм в печи сопротивления, для которой предварительно снималась «кривая нагревания» в данных условиях нагревания. Эти условия определялись постоянством тока нагревающего

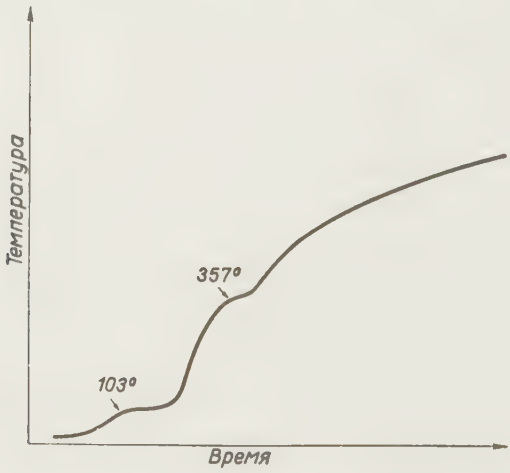


Рис. 1. Термограмма влажного $PbHPO_4$. Средняя скоросьт нагревания: 14,8° С/мин. Атмосферное давление: 739 мм Hg

течь. Остальные детали измерительной установки были такие же, как в одной из предшествующих работ [7]. Термопара подвергалась калибровке на основании четырёх температурных точек: температуры кипения воды и температур затвердевания олова, кадмия и цинка. Термограмма свежеполученного препарата (влажного) снятая непосредственно после фильтрования и промывки приводится на рис. 1.

Рис. 2 представляет термограмму того же препарата после воздушной сушки (в течение двух суток) при комнатной температуре (20° С) и при относительной влажности воздуха 62% (по психрометру). На термограмме влажного препарата видны два отчётливых эндотермических эффекта: при температуре 103° С и при 357° С, в то время как на термограмме препарата сушенного в комнатной температуре виден только второй из них точно при той же самой температуре.

При термогравиметрическом анализе фосфата $PbHPO_4$, применялись термовесы типа Шевенара фирмы Адамель с автоматической записью на

бумажной ленте при постоянной автоматически регулированной скорости нагревания печи: 150 градусов в час. Скорость нагревания регулировалась дилатометрическим датчиком помещённым в стене печи в близости нагре-

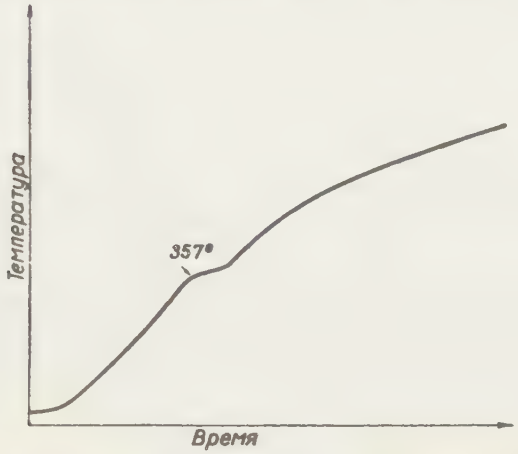


Рис. 2. Термограмма сухого $PbHPO_4$. Средняя скорость нагревания: 14,8° С/мин Атмосферное давление: 741 мм Hg

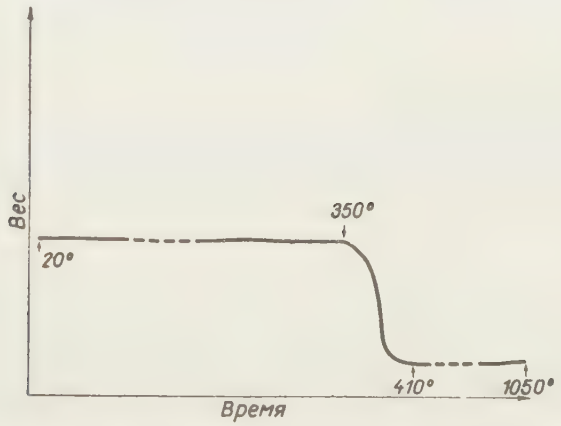


Рис. 3. Термопондерограмма $PbHPO_4$ предварительно подвергнутого воздушной сушке комнатной температуре. Атмосферное давление: 748 мм Hg. Чувствительность весов: при 1,84 мм/1 мг. Масса образца: 1,1114 г.

вающего сопротивления. Температура печи около тигля измерялась термопарой PtRh—Pt напряжение которой подавалось на милливольтметр с внутренним сопротивлением 423 Ω. Термопара калибровалась так же, как в случае термического анализа по точкам кипения воды и затвердевания олова, кадмия и цинка. Исследуемое вещество помещалось в фарфоровый

тигель на кварцевом стержне законченном соответствующей петлёй. Полученная термопондерограмма* показана на рис. 3.

* Автор считает что термин «термопондерограмма» более пригоден для определения того рода кривых чем применяемый до сих пор (напр. Дювалём) термин «кривая пиролиза». Термин «термопондерограмма» более широкий и может применяться к любым процессам протекающим с изменением веса. Ясно, что к таким процессам можно зачислить не только процессы пиролиза. С другой стороны кривая полученная по термогравиметрическому методу не всегда отражает пиролитическую реакцию фактически протекающую в исследуемой системе. Точная картина получается только в случае, когда одним из продуктов реакции пиролиза является газ или летучее вещество.

Кроме того термин «термопондерограмма» подчёркивает автоматический характер записи результатов измерений. Поэтому — быть может — было бы целесообразным ввести вообще для термогравиметрического (термопондерометрического) анализа проводимого при автоматической записи кривой — название «термопондерография».

Как видно из хода кривой представленной на этом рисунке уменьшение веса исследуемого препарата начинается при температуре около 350° С. Начиная с 410° С вес удерживается уже на постоянном уровне. Уменьшение веса в этом диапазоне температур составляет 62 мг или 3,2%, что отвечает реакции:

$$2\ PbHPO_4 = Pb_2P_2O_7 + H_2O$$

Согласно этому уравнению уменьшение веса при переходе вторичного ортофосфорнокислого свинца в пирофосфат составляет 2,97%.

В более высоких температурах, до 1050° С вес образца удерживается на постоянном уровне, но полученный пирофосфат свинца реагирует с глазурью или с фарфором тигля.

Профессору д-ру *А. Беляньскому* желаю выразить благодарность за просмотр машинописи настоящей статьи и ценные критические замечания.

ВЫВОДЫ

На основании полученных результатов термического и термопондерометрического анализов $PbHPO_4$ можно сделать вывод, что при весовом анализе свинца можно сушить $PbHPO_4$ при температуре немного превышающей 100° С, причём максимальная температура сушки не должна превышать 300° С. В случае метода Петрашена достаточно нагреть Препарат немного выше чем 400° С для того чтоб его перевести в пирофосфат.

ЛИТЕРАТУРА

1. В. И. Петрашен: Известия Новочеркасского Инд. Инст. им. С. Орджоникидзе, Сер. Хим. 1938, 55; цит. по Chem. Abstr. **35**, 1346 (1941).
2. L. Moser, W. Reif: Mikrochem. Emich Festschr. **1930**, 215; Chem. Abstr. **25**, 3269 (1931).
3. W. Hubicki, B. Frank, J. Trau: Ann. Univ. Mariae Curie Skłodowska, Lublin—Polonia, Sect. AA, **5**, 53 (1950); Chem. Abstr. **47**, 9211 (1953).
4. W. Hubicki, B. Frank, Dziewałtowski, Cz., Sykut, K.: ibid. **6**, 177 (1951); Chem. Abstr. **48**, 10482 (1954).

5. C. Duval: Inorganic Thermogravimetric Analysis, Elsevier Publ. Comp., Amsterdam, 1953.
6. H. Hunsdiecker: Франц. пат. 776858, 6 февр. 1935; герм. пат. 652377, 29 окт. 1937; пат. США 2103007, 21 дек. 1938;
J. E. Thornton: пат. США 2703747, 8 марта 1955.
7. J. Kamecki, J. Trau: Roczn. Chem. **29**, 705 (1955).

ZERFALL DES SEKUNDÄREN BLEIORTHOPHOSPHATS BEI DEM ERHITZEN

J. TRAU

(Abteilung für Physikalische Chemie und Elektrochemie der Hochschule für Berg- und Hüttenwesen, Krakau)

Zusammenfassung

Durch die thermische bzw. thermogravimetrische Untersuchung des sekundären Bleiorthophosphats wurde einerseits die Zerfallstemperatur dieser Verbindung, und andererseits die entsprechenden Temperaturintervalle für das Trocknen des bei der üblichen gravimetrischen Bestimmung des Bleis gewonnenen Niederschlages gleicher Zusammensetzung, bzw. für das Erhitzen des aus dem Niederschlag durch Glühen erhaltenen Bleipyrophosphats ermittelt.

THERMIC DECOMPOSITION OF SECONDARY LEAD ORTHOPHOSPHATE

J. TRAU

(Department for Physical Chemistry and Electrochemistry, Mining and Metallurgical High School, Krakow)

Summary

By the thermic and thermogravimetric analysis of secondary lead orthophosphate, the decomposition temperature of this compound, further the adequate intervals of temperature for drying the precipitate of identical composition (obtained in the course of the conventional gravimetric determination of lead) and for the heating of pyrophosphate lead (obtained on the ignition of the precipitate) were established.

E. Трау, Ал. Мицкиевица 30 Г. Краков, (Польша).

SEKTION FÜR ORGANISCHE CHEMIE
ORGANIC CHEMISTRY SECTION
SECTION DE CHIMIE ORGANIQUE
СЕКЦИЯ ОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

BASISCHE BARBITURSÄUREN UND BARBITURBASEN

6. MITTEILUNG ÜBER BARBITURSÄUREN*

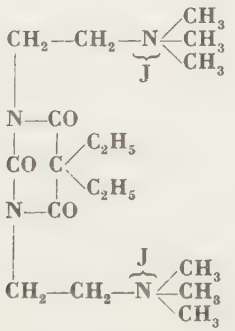
H. GOLDHAHN

(Forschungsinstitut der VEB Chemische Werke Radebeul, vorm. Heyden)

Eingegangen am 11. Juni 1958**

In einer früheren Mitteilung* wurde betont, daß man bei Barbitursäuren, die in 1, 3-oder 5-Stellung einen oder mehrere basische Reste enthalten, zweckmäßig zwischen den amphoteren basischen Barbitursäuren und den eigentlichen Barbiturbasen unterscheidet.

In den letzten Jahren ist dieses Gebiet intensiv, besonders von den Italienern, bearbeitet worden [1—12]. In jüngster Zeit haben R. SELLERI und W. CHITTI eine ganze Anzahl von Verbindungen dargestellt, die unser Arbeitsgebiet aufs engste berühren bzw. überschneiden. Unterdessen ist eine solche Base, nämlich das Dimethojodid der 1,3-Bis-(dimethylaminoäthyl)-5,5-diäthylbarbitursäure, unter dem Namen Planium (I) zur Behandlung des arteriellen Hochdruckes und der Eklampsie herausgekommen [12]:



I

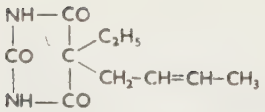
Mit dieser Formel ist gewissermaßen auch das Ziel unserer Forschungen umschrieben, doch variiert besonders die 5-Stellung im Barbitursäuremolekül. Obwohl unsere Arbeiten noch im Fluß sind, wollen wir einige unserer Ergebnisse mitteilen. Über den pharmakologischen Wert oder Unwert derartiger Verbindungen wird von berufener Seite berichtet werden.

* 5. Mitteilung: Pharmazie **1957**, 549.

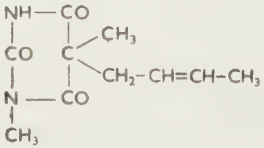
** Vortrag, angemeldet für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958.

Als »Muttersubstanzen« wählten wir hauptsächlich folgende 6 Barbitursäuren, von denen zwei bereits basische Gruppen in 5-Stellung tragen, nämlich:

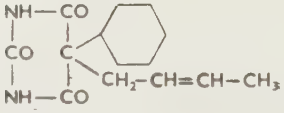
1. Go 1046: 5-Äthyl-5-crotyl-barbitursäure **(II)**
2. Go 1054: N-Methyl-5-methyl-5-crotyl-barbitursäure **(III)**
3. Go 1077: 5-Phenyl-5-crotyl-barbitursäure **(IV)**
4. Go 1183: 5-n-Butyl-5-(2-oxyäthyl)-barbitursäure **(V)**
5. Go 1078: 5-Äthyl-5-piperidino-barbitursäure **(VI)**
6. Go 1284: 5-Piperidino-5-piperidinoäthyl-barbitursäure **(VII)**



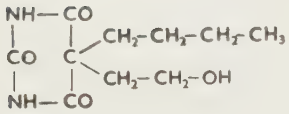
II



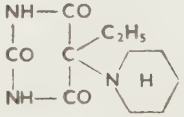
III



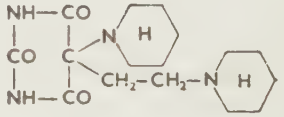
IV



V



VI



VII

Doch sollen im Zusammenhang damit auch noch einige andere Barbitursäuren (s. Tabellen II und III) aufgeführt werden.

Bei den angeführten Barbitursäuren **II—VII** handelt es sich bei **II** und **VI** um zwei bekannte Hypnotica, während **III** ein Bestandteil des bekannten Kurznarkotikums »Basinarcon« ist. An die Verbindung **IV** haben sich längere Zeit, besonders seit den Untersuchungen von ALLES u. Mitarbeitern [13, 14] gewisse Hoffnungen geknüpft. Doch zeigte sich, daß Go 1077 kein brauchbarer Ersatz für die 5-Äthyl-5-phenylbarbitursäure (Lepinal, Luminal, Sevenal) ist. Zwar ist eine antikonvulsive Wirkung vorhanden, doch findet man in der Praxis ein völlig anderes Wirkungsbild. Als Muttersubstanz müßte **IV** aber doch von Interesse sein. Go 1183 (15) hat bislang als Barbiturat keine Bedeutung erlangt, während **VII** eigens für unsere Zwecke synthetisiert wurde.

Es kann nicht die Aufgabe sein, im Rahmen dieser Mitteilung alle von uns dargestellten Verbindungen eingehend zu beschreiben. Das wird an anderer Stelle geschehen. Wir wollen jedoch einzelne typische Vertreter herausgreifen, doch werden die meisten nur tabellarisch zusammengefaßt.

Unser Arbeitsprogramm umfaßte also die Darstellung von
A. basischen Malonestern (Tabelle I),
B. basischen Barbitursäuren (Tabelle II),
C. Barbiturbasen (Tabelle III),
D. quartären Salzen von C (Tabelle V).
Folgende Ester haben wir hergestellt: s. Tabelle I (A).

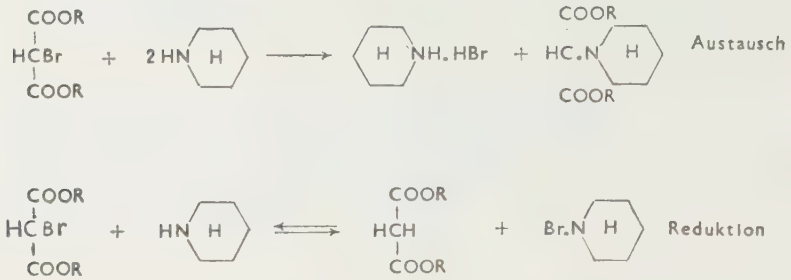
Tabelle I

Basische Malonester (A)

N°	Malonsäurediäthyl-ester	Formel	Siedepunkt	mm	n_D^{20}	d_4^{20}	% Stickstoff ber.	% Stickstoff gef.
1	2-Piperidino-	$C_{12}H_{21}NO_4$	147—149°	9	1,4565	1,053	5,70	5,85
2	2-Diäthylamino-	$C_{11}H_{21}NO_4$	95—100°	4	1,4330	0,999	6,06	6,20
3	2,2-Methyl-piperidino-	$C_{13}H_{23}NO_4$	123—129°	4	1,4595	1,052	5,45	5,60
4	2,2-Äthyl-piperidino-	$C_{14}H_{25}NO_4$	125—126°	3	1,4600	1,045	5,20	5,32
5	2,2-Methyl-diäthylamino-	$C_{12}H_{23}NO_4$	120—123°	11	1,4385	0,998	5,71	5,84
6	2,2-Äthyl-diäthylamino-	$C_{13}H_{25}NO_4$	119—124°	7	1,4395	0,995	5,40	5,55
7	2-Piperidinoäthyl-	$C_{14}H_{25}NO_4$	128—132°	1,6	1,4625	1,045	5,20	5,38
8	2-Diäthylaminoäthyl-	$C_{13}H_{25}NO_4$	128—130°	4	1,4385	0,997	5,40	5,60
9	2,2-Methyl-piperidinoäthyl-	$C_{15}H_{27}NO_4$	128—138°	4	1,4645	1,046	4,91	5,08
10	2,2-Äthyl-piperidinoäthyl-	$C_{16}H_{29}NO_4$	150—170°	4	1,4615	1,008	4,66	4,88
11	2,2-Methyl-diäthylamino-äthyl-	$C_{14}H_{27}NO_4$	120—130°	2,5	1,4445	—	5,12	5,29
12	2,2-Piperidinoäthyl-diäthylaminoäthyl-	$C_{20}H_{38}N_2O_4$	132—150°	2	Im rohen Zustand verwendet		7,57	8,18
13	2,2-Piperidino-piperidinoäthyl-	$C_{19}H_{34}N_2O_4$	185—197°	3	1,4825	1,036	7,91	8,00
14	2,2-Diäthylamino-piperidinoäthyl-	$C_{18}H_{34}N_2O_4$	153—178°	2	1,4700	1,001	8,19	8,38
15	2,2-Phenyl-diäthylamino-äthyl malons. dibutylester	$C_{23}H_{37}NO_4$	198—204°	3	1,4870	—	3,57	3,54

Zur Darstellung dieser Ester kann man ganz allgemein sagen, daß absolut reine Ester nur schwierig zu gewinnen sind. Meistens sind sie mit Fremdestern verunreinigt, was durch ihre Herstellungsweise begründet ist.

Wie es unmöglich ist, durch Methylierung von Malonester zu reinem Methylmalonester zu gelangen — dieser ist stets durch Dimethylester und nicht umgesetztem Malonester verunreinigt —, so erhält man z. B. bei der Darstellung der Piperidino- bzw. Diäthylaminoester 1—6 aus Brommalonester und Piperidin (Diäthylamin) stets auch Malonester, weil das Brom nicht nur ausgetauscht, sondern auch reduziert wird:



Wenn man nun auch den Malonester dadurch entfernen kann, daß man den basischen Ester mit Salzsäure extrahiert, so gelingt dieses nur untergeordnet, weil offenbar die wäßrige Lösung des salzsauren Piperidino (diäthylamino)-esters eine starke Lösefähigkeit für Malonester aufweist. Um einen malonesterfreien Piperidino(diäthylamino)malonester zu bekommen, muß man das Verfahren der Extraktion mit Säure öfters wiederholen. Tut man das nicht, etwa aus Zeitmangel, so findet man bei den Kondensationen noch mindestens eine 2. Barbitursäure als Nebenprodukt (s. z. B. Tabelle II). Tatsächlich ist es so, daß eine Umsetzung von Brommalonester mit einer Base nur zu $^2/_3$ den gewünschten Ester liefert, das restliche Drittel stellt Malonester dar. Die Verknüpfung des 2-C-Atoms des Malonesters mit dem N-Atom der Base erreicht man also leidlich bequem über den Brommalonester. Soll jedoch die Verknüpfung der beiden Atome über eine $(CH_2)_x$-Brücke erfolgen, so muß man so verfahren, daß man das Na-Salz des Malonesters mit einem bas. Alkylhalogenid umsetzt. Obwohl man dies in Alkoholen vornehmen kann, empfiehlt sich auf Grund unserer Erfahrungen allein der Weg über Natriumamid in Toluol. Hierbei entstehen wesentlich reinere Ester als wenn man z. B. mit Na-Alkoholat das Natriumsalz des Malonesters herstellt, dann den Alkohol abtreibt und nun ein indifferentes Lösungsmittel wie z. B. Dioxan etc. verwendet.

Die Verwendung basischer Chloride z. B. ist aber nicht ohne Nebenreaktionen, denn diese Kondensationen können, besonders im alkalischen Medium, zu Piperazinen führen. Es können aber auch noch andere Nebenreaktionen stattfinden. Viele dieser basischen Ester können auch nicht beliebig oft destilliert werden, was zudem ihr hoher Siedepunkt von selbst verbietet. Der in der Tabelle I unter der Nummer 13 angeführte Phenyldiäthylaminoäthylmalonsäuredibutylester konnte nur in einer kleinen Apparatur destilliert werden, aber auch dabei traten Nebel auf. Überhaupt zeigen die basischen Ester, besonders die mit zwei basischen Gruppen, sog. Schmieren, d. h. die Kochpunkte sind abhängig von der Art des Erhitzens. In diesen Fällen sind n_D^{20} und d_4^{20} bessere Kriterien.

Tabelle II/a

Basische Barbitursäuren (B)

N°	Bez.	Barbitursäure	Formel	FP. oder ZP.	% Stickstoff		% Ausbeute
					ber.	gef.	
16	Go 1239	1,3-Dimethyl-5-piperidinoäthyl-	$C_{13}H_{21}N_3O_3$	ZP. 228°	15,73	15,70	78
17	Go 1240	N-Piperidinoäthyl-5-äthyl-5-piperidino-	$C_{18}H_{30}N_4O_3$	Öl	16,0	16,21	30
18	Go 1241	N-Methyl-5-piperidinoäthyl-	$C_{12}H_{19}N_3O_3$	ZP. 259°	16,6	16,76	75
19	Go 1256	5-Piperidinoäthyl-5-diäthylaminoäthyl-	$C_{17}H_{30}N_4O_3$	F. 178—179	16,57	16,53	24
20	Go 1284	5-Piperidino-5-piperidinoäthyl-	$C_{16}H_{26}O_3N_4$	ZP. 249°	17,4	17,83	43
21	Go 1285	N-Methyl-5-piperidino-5-piperidinoäthyl-	$C_{17}H_{28}N_4O_3$	F. 136—137°	16,67	16,84	30
22	Go 1248	1,3-Dimethyl-5-diäthylaminoäthyl-	$C_{12}H_{21}N_3O_3$	F. 167—168°	16,47	16,03	60
23	Go 1291	N-Methyl-5-diäthylamino-5-piperidinoäthyl-	$C_{16}H_{28}N_4O_3$	F. 109—110°	17,28	17,45	30
24	Go 1290	5-Diäthylamino-5-piperidinoäthyl-	$C_{15}H_{26}N_4O_3$	F. 176—177°	18,1	18,30	16

Tabelle II/b

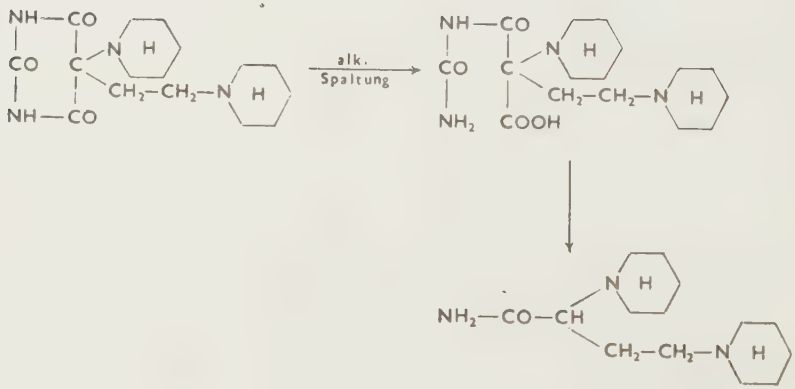
Basische Thiobarbitursäuren

N°	Bez.	-2-Thiobarbitursäure	Formel	ZP.	% Schwefel		Ausbeute
					ber.	gef.	
25	Go 1226	N-Methyl-5-piperidinoäthyl-	$C_{12}H_{19}O_2N_3S$	279°	11,89	12,08	85
26	Go 1231	N-Methyl-5-diäthylamino-	$C_9H_{15}O_2N_3S$	275°	13,97	14,08	84
27	Go 1236	N-Methyl-5-piperidino-	$C_{10}H_{15}O_2N_3S$	303°	13,27	13,38	als Nebenprodukt
28	Go 1249	1,3-Dimethyl-5-diätylaminoäthyl-	$C_{12}H_{19}O_2N_3S$	213°	11,81	11,72	50
29	Go 1250	1,3-Dimethyl-5-piperidinoäthyl-	$C_{13}H_{21}O_2N_3S$	237°	11,3	11,36	13
30	Go 1262	1,3-Dimethyl-5-piperidino-	$C_{11}H_{17}O_2N_3S$	248°	12,55	12,76	als Nebenprodukt
31	Go 1276	5-Piperidino-5-piperidinoäthyl-	$C_{16}H_{26}O_2N_4S$	242°	9,47	9,59	74
32	Go 1275	5-Diäthylamino-5-piperidinoäthyl-	$C_{15}H_{26}O_2N_4S$	213°	9,82	9,67	54

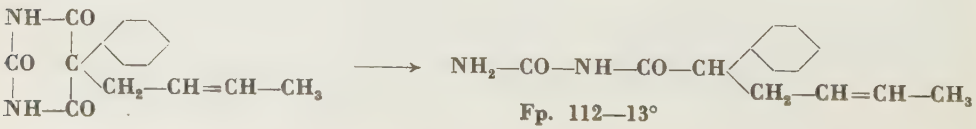
In den Tabellen II/a und II/b sind die von uns dargestellten basischen Barbitursäuren zusammengefaßt; darunter befinden sich auch einige Thiobarbitursäuren (Tabelle II/b).

Es fällt auf, daß diejenigen Säuren, die in 5-Stellung eine Piperidinoäthylgruppe enthalten, stets höher als die mit einer Diäthylaminoäthylgruppe schmelzen, d. h. alle diese Verbindungen haben einen Zersetzungspunkt, während die anderen einen echten Schmelzpunkt haben.

Eine interessante Verbindung ist die Nr. 22. Diese basische Barbitursäure bildet nämlich ein Monohydrat vom Fp. 143—44°. Um das eine Mol H_2O zu entfernen, muß man längere Zeit bei 105° trocknen; dann erhält man die eigentliche Säure vom Fp. 167—68°. Bei der Herstellung der Verbindung 20 trat ein Nebenprodukt (in einer Menge von 15%) auf, das einen Fp. von 148—49° (a. Alkohol) aufwies und nach der Analyse das Piperidinopiperidinoäthylacetamid darstellt. Man kann es sich folgendermaßen entstanden denken:



Derartige Spaltreaktionen haben z. B. ASPELUND u. STOLT [15] und FRETWURST [16] bei den 5,5-disubstituierten Barbitursäuren u. a. festgestellt. Sie verläuft sicherlich über das Acetureid. Wie leicht solche Spaltungen gehen, kann man besonders gut an der 5-Phenyl-5-crotylbarbitursäure sehen. Wenn man nämlich Phenylcrotylmalonester und Harnstoff auf die übliche Weise kondensiert, so bekommt man dabei in etwa 20%iger Ausbeute neben Go 1077 noch das Phenylcrotylacetureid:



Fp. 112—13°

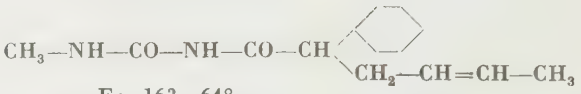
Tabelle III

Barbiturbasen (C)

N°	Bez.	-barbitursäure	Formel	FP. oder ZP.	Kp	mm	% Stickstoff ber.	% Stickstoff gef.	n_D^{20}
33	Go 1217	1,5,5-Trimethyl-3-piperidinoäthyl-	$C_{14}H_{23}N_3O_3$	F. 43—44°	160—165°	2	14,94	15,22	—
34	Go 1234	N-Methyl-3-diäthylaminoäthyl-5-äthyl-5-piperidinoäthyl-	$C_{20}H_{36}N_4O_3$	—	Öl	—	14,73	14,48	—
35	Go 1237	1,5-Dimethyl-3,5-Bis-[diäthylaminoäthyl]-	$C_{18}H_{34}N_4O_3$	—	175—176°	2	15,82	15,68	1,4866
36	Go 1238	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-phenyl-5-crotyl-	$C_{28}H_{40}N_4O_3$	—	Öl	—	11,67	11,91	—
37	Go 1254	N.N′-Bis-[diäthylaminoäthyl]-5-äthyl-5-piperidino-	$C_{23}H_{43}N_5O_3$	—	208—215°	1	16,01	16,34	1,4997
38	Go 1259	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-äthyl-5-piperidino-	$C_{25}H_{43}N_5O_3$	F. 87—88°	—	—	15,18	15,61	—
39	Go 1260	N.N′-Bis-[diäthylaminoäthyl]-5-phenyl-5-crotyl-	$C_{26}H_{40}N_4O_3$	—	230—233°	1	12,28	12,50	1,5215
40	Go 1263	N-Methyl-N′-piperidinoäthyl-5-methyl-5-crotyl-	$C_{17}H_{27}N_3O_3$	—	165—171°	0,8	13,08	13,16	1,5070
41	Go 1264	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-äthyl-5-crotyl-	$C_{24}H_{40}N_4O_3$	—	238—247°	1,3	12,56	13,14	1,5090
42	Go 1265	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-methyl-5-methylisobutylamino-	$C_{24}H_{43}N_5O_3$	—	Öl	—	15,6	15,65	—
43	Go 1266	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-methyl-5-methylpropylamino-	$C_{23}H_{41}N_5O_3$	—	Öl	—	16,09	16,21	—
44	Go 1267	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-n-butyl-5-[2-oxyäthy]-	$C_{21}H_{41}N_4O_4$	F. 86°	—	—	11,96	11,86	—
45	Go 1268	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-methyl-5-methylcrotylamino-	$C_{24}H_{41}N_5O_3$	—	Öl	—	als Monohydrat		
46	Go 1269	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-phenyl-5-dimethylamino-	$C_{26}H_{39}N_5O_3$	—	Öl	—	15,7	16,0	—
47	Go 1282	N′-Methyl-N-dimethylaminoäthyl-5-methyl-5-crotyl-	$C_{14}H_{23}N_3O_3$	—	146—151°	1,1	14,94	14,92	1,4922
48	Go 1283	N′-Methyl-N-diäthylaminoäthyl-5-methyl-5-crotyl-*	$C_{16}H_{27}N_3O_3$	—	154—157°	1,25	13,6	13,75	1,4904
49	Go 1288	N.N′-Bis-[piperidinoäthyl]-5-piperidino-5-piperidinoäthyl-*	$C_{36}H_{52}N_6O_3$	—	Öl	15,44		15,28	—
50	Go 1289	N′-methyl-N-piperidinoäthyl-5-piperidino-5-piperidinoäthyl-	$C_{24}H_{41}N_5O_3$	F. 119—120°	—	—	15,66	15,63	—
51	Go 1294	N.N′-Bis-[diäthylaminoäthyl]-5-piperidino-5-piperidinoäthyl-	$C_{28}H_{52}N_6O_3$	—	Öl	—	16,15	16,35	—

* Allm. kristallisierend.

Kondensiert man dagegen Phenylcrotylmalonester mit Methylharnstoff, so entsteht die N-Methyl-5-phenyl-5-crotyl-barbitursäure in nur wenigen Prozenten, das Hauptreaktionsprodukt ist vielmehr das Phenylcrotylmethylacetamid



Fp. 163—64°

Die basische Thiobarbitursäure 31 bildet andererseits überraschenderweise ein in Wasser ziemlich schwer lösliches Chlorhydrat, was ihre Isolierung und Abtrennung ungemein erleichtert (ZP. 237—38°).

Es muß ferner darauf hingewiesen werden, daß die für die Barbitursäuren allgemein gebräuchliche Nachweisreaktion nach ZWIKKER—BODENDORF ohne Erfolg ist.

In der Tabelle III sind die eigentlichen Barbiturbasen zusammengefaßt [s. Tabelle III (C)].

Die Herstellung der Barbiturbasen erfolgt entweder durch Kondensation der entsprechenden basischen Malonester mit den erforderlichen Harnstoffen oder durch nachträgliche Einführung der basischen Reste an den Stickstoff mit Hilfe von Natriumamid. Wenn man die Alkalisalze von Barbitursäuren benutzt, so kann man auch in Alkoholen oder Dioxan arbeiten*.

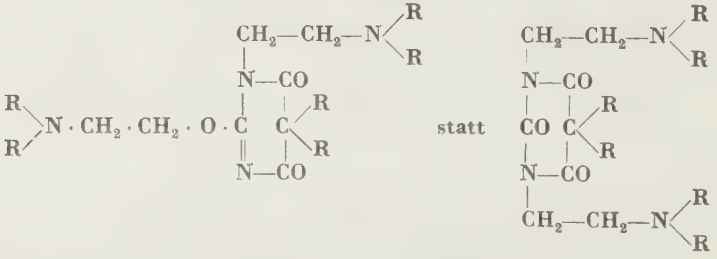
Die basische Barbitursäure Nr. 16 bildet merkwürdigerweise kein Chlorhydrat (in festem Zustand). Diese Verbindung ist eine der wasserlöslichsten Barbitursäuren, die es gibt (Tabelle IV), doch kann man sie troztdem ganz gut aus Wasser umkristallisieren.

Tabelle IV

Löslichkeit von Go 1239 bei 20°
(g in 100 g Lösungsmittel)

in Wasser:	84	in Tetra:	0,1
„ Methanol:	3	„ Chloroform:	17,2
„ Äthanol:	5	„ Essigester:	2,4
„ Butanol:	6	„ Äther:	0,3
„ Aceton:	1	„ Benzol:	0,5
	in Toluol: 0,2		

* Nach vorläufigen opt. Untersuchungen und auch aus anderen Gründen besitzen viele der in Tab. III (c) aufgeführten Verbindungen möglicherweise (nach Mitteilung des Herrn Dr. KRIEGSMANN von der Techn. Hochschule in Dresden) auch folgende Konstitution



Dies gilt besonders für die 1.3-dibasisch substituierten Körper.

Ein großer Teil dieser Barbiturbasen, von denen die Nr. 49—51 aminisch riechen, wurde nur in Form hochviscoser Öle gewonnen, die mit unseren Hilfsmitteln nicht destillierbar waren. Einige von ihnen beginnen jetzt nach vielen Monaten ganz langsam zu kristallisieren. Alle diese Basen sind praktisch unlöslich in Wasser, doch lösen sie sich spielend in Alkoholen. Go 1288 löst sich dagegen in Methanol, Äthanol, Aceton, Chloroform, Toluol und sogar Petroläther. Go 1283 ist praktisch unlöslich in Aceton, doch haben wir bei den anderen Basen ein so extremes Verhalten nicht bemerkt. Go 1267 bildet ein Monohydrat, das sein Kristallwasser schon bei leichtem Trocknen (50°) und i. V. abgibt, wobei die wasserfreie Base ebenfalls ein hochviscoses Öl bildet. Beim Liegen an der Luft wird das Wasser wieder aufgenommen und der kristalline Zustand wieder hergestellt.

Alle diese Basen bilden mit Mineralsäuren leicht Salze, doch wurde wegen der Hygroskopizität z. B. der Chlorhydrate deren Isolierung unterlassen. Die wäßrigen Lösungen der Chlorhydrate zeigen einen um 7 herum liegenden pH-Wert, was für die Verwendung solcher Lösungen für Injektionszwecke sehr vorteilhaft ist. Etwas schwieriger bilden sich Salze mit org. Säuren, doch kann man — aus Äther — die Oxalate und Salicylate gewinnen, von denen allein die Oxalate durchweg nicht hygroskopisch sind. So schmelzen z. B. die Oxalate von Go 1238 bei 183—85° und von Go 1260 bei 134—35°. Vielfach lassen sich die Oxalate gut aus Isopropanol umkristallisieren, doch hilft hier nur Ausprobieren. Eine überraschend gute Löslichkeit in den gebräuchlichen Lösungsmitteln zeigen dagegen die Salicylate, deren Reinigung darum auch sehr erschwert ist. Von besonderem Interesse sind nun die quartären Salze dieser Basen und einiger basischer Barbitursäuren, die in Tabelle V zusammengestellt sind [s. Tabelle V (D)].

Die Quaternierungen verliefen recht unterschiedlich. Die Quaternierung einer direkt am C-5-Atom sitzenden Piperidinogruppe erfolgte nicht. Es zeigt sich, daß die Reaktionsgeschwindigkeit nicht allenthalben gleich ist. Manche Barbiturbasen reagieren, wenn man ohne Lösungsmittel arbeitet, explosionsartig, andere wieder erst nach tagelangem Kochen einigermaßen vollständig. Geringe Verunreinigungen setzen dabei den wirklichen Schmelz- oder Zersetzungspunkt so stark herab, daß die genaue Angabe dieser Größen schwierig ist. Besonders die Quaternierung mit höheren aliphatischen Halogenalkylen ließ sehr zu wünschen übrig, während CH_3J, C_4H_7Br und $C_6H_5CH_2Br$ besonders reaktionsfreudig waren.

Auch die physikalischen Eigenschaften dieser quartären Verbindungen waren sehr unterschiedlich. Einige von ihnen sind in Wasser so schwer löslich, daß sie daraus bequem umkristallisiert werden können, wie z. B. Go 1270(62). Andere wieder sind völlig löslich in Aceton, wieder andere gar nicht. Als allgemeines Kennzeichen dient die glatte Löslichkeit in Äthanol.

Erhebliche Schwierigkeiten bereitete jedoch die Reinigung dieser Ver-

Tabelle V

Quartäre Verbindungen (D)

N°	Bez.		Formel	Mol.-Gew.	Fp. Zp.	% Halogen	
						ber.	gef.
52	Go 1243	Diäthojodid von Go 1254 (37)	$C_{27}H_{53}N_5O_3I_2$	749	F. 212°	J: 33,88	32,90
53	Go 1244	Äthojodid von N-Diäthylaminoäthyl-5-äthyl-5-piperidino-bs.	$C_{19}H_{35}N_4O_3I$	493	F. 236°	J: 25,07	25,55
54	Go 1271	Dimethojodid von Go 1238 (36)	$C_{30}H_{46}N_4O_3I_2$	764	ZP. 227—228°	J: 33,24	32,71
55	Go 1272	Dimethojodid von Go 1254 (37)	$C_{25}H_{49}N_5O_3I_2$	721	ZP. 201°	J: 35,23	35,10
56	Go 1273	Dimethojodid von Go 1259 (38)	$C_{27}H_{49}N_5O_3I_2$	745	F. 173—176°	J: 34,10	33,3
57	Go 1274	Dimethojodid von Go 1260 (39)	$C_{28}H_{46}N_4O_3I_2$	740	ZP. 207—208°	J: 34,32	33,44
58	Go 1251	Äthojodid von Go 1239 (16)	$C_{15}H_{26}N_3O_3I$	423	F. 207—208°	J: 30,03	29,92
59	Go 1277	Äthojodid von Go 1263 (40)	$C_{19}H_{32}N_3O_3I$	477	F. ~200°	J: 26,62	26,78
60	Go 1278	Benzylbromid von Go 1263 (40)	$C_{24}H_{33}N_3O_3Br$	491	F. 175—176°	Br: 16,29	16,28
61	Go 1279	Benzylchlorid von Go 1263 (40)	$C_{24}H_{33}N_3O_3Cl$	457	F. 188—189°	Cl: 7,77	7,91
62	Go 1270	Methojodid von Go 1263 (40)	$C_{18}H_{30}N_3O_3I$	433	F. 162—163°	J: 27,40	27,40
63	Go 1286	Dimethojodid von Go 1267 (44)	$C_{28}H_{50}N_4O_3I_2$	738	ZP. 220—222°	J: 34,41	34,01
64	Go 1295	Dibenzylbromid von Go 1264 (41)	$C_{38}H_{54}N_4O_3Br_2$	774	ZP. 201°	Br: 20,64	20,52
65	Go 1292	Trimethojodid von Go 1288 (48)	$C_{33}H_{61}N_6O_3I_3$	970	ZP. ~200°	J: 39,28	38,74
66	Go 1293	Triäthojodid von Go 1288 (48)	$C_{36}H_{67}N_6O_3I_3$	1012	ZP. ~200°	J: 37,65	36,52

bindungen, daher fehlen in der Tabelle sehr viele, bei denen bis jetzt eine solche noch nicht oder nur unvollkommen gelungen ist, obwohl kein Zweifel bestehen kann, daß es sich um die gesuchten Körper handelt. Einigermaßen befriedigend verliefen in der Tat nur die Reinigungen, die eine Kristallisation aus Wasser gestatteten. Jedoch auch solcher Art gereinigte Präparate überzogen sich häufig beim Aufbewahren mit einer leichten gelben Kruste, sehen aber darunter völlig weiß aus.

Auf eine Darstellung tertiärer Salze, etwa in Form der Chlorhydrate, haben wir verzichtet, weil die meisten dieser Salze stark hygroskopisch waren.

Außerdem zeigte es sich, daß 10%ige wäßrige Lösungen einen pH-Wert von 6,5—7 haben, was für ihre Verwendung für Injektionszwecke von besonderem Vorteil ist.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden zahlreiche neue basische Barbitursäuren und Barbiturbasen hergestellt, die sowohl mit Mineral- als auch org. Säuren Salze bilden und die sich mit Halogenalkylen mehr oder weniger leicht quaternieren lassen. Einige bemerkenswerte Eigenschaften werden erwähnt.

LITERATUR

1. L. Donatelli u. Mitarb.: Boll. Soc. Ital. Biol. Sper. **29,** 50 (1953).
2. W. Chitti u. R. Selleri: Il Farmaco Ed. Sci. **9,** 617 (1954).
3. R. Hazard u. Mitarb.: Compt. Rend. Soc. Biol. **148,** 1059 (1954).
4. W. Chitti u. R. Selleri: Il Farmaco Ed. Sci. **11,** 607 (1956).
5. R. Selleri u. W. Chitti: Il Farmaco Ed. Sci. **12,** 3 (1957).
6. G. Stille u. Mitarb.: Arzneimittelforsch. **8,** 482 (1956).
7. E. Serick u. Mitarb.: Arzneimittelforsch. **9,** 264 (1957).
8. R. Selleri u. W. Chitti: Il Farmaco Ed. Sci. **12,** 449 (1937).
9. W. Chitti u. R. Selleri: Il Farmaco Ed. Sci. **12,** 551 (1957).
10. H. Wunderlich: Die Pharmazie, **12,** 327 (1957).
11. H. Goldhahn: Die Pharmazie, **12,** 549 (1957).
12. Pharmaz. Ind. **20,** Heft 3, S. 119 (1958).
13. G. A. Alles, Ellis u. Mitarb.: J. Amer. Pharm. exp. Therap. **89,** 356, 1947.
14. G. A. Alles u. Ch. E. Ellis: J. Amer. Pharm. exp. Therap. **90,** 352 (1948).
15. H. Aspelund u. S. Stolt: Acta Acad. Abo. Math. et Phys. **20,** 4, S. 4 (1955).
16. F. Fretwurst: Arzneimittelforsch. **8,** 44 (1958).

BASIC BARBITURIC ACIDS AND BARBITURIC BASES

6th Communication on Barbituric Acids

H. GOLDHAHN

(Research Institute of the Chemical Factory VEB, Radebeul)

Summary

It has already been emphasized in an earlier paper that in the case of barbituric acids containing one or more basic residues in positions 1,3 or 5, it is practical to classify them into basic barbituric acids of amphoteric nature and barbituric bases in the true sense. In the present paper the author gives a report on the preparation of a number of new basic barbituric acids and barbituric bases which readily form salts with both mineral and organic acids and can be more or less easily processed by halogen alkyls into quaternary compounds. Some properties of interest of the produced compounds are given (e. g. they readily dissolve, in general, in ethanol, the 10% aqueous solutions of the water soluble derivatives show pH values ranging from 6,5 to 7,0, an interval favourable from the point of view of preparation of injections).

ОСНОВНЫЕ БАРБИТУРОВЫЕ КИСЛОТЫ И БАРБИТУРОВЫЕ ОСНОВАНИЯ

6. Сообщейие о барбитуровых кислотах

Х. ГОЛЬДХАН

(Исследовательский институт химического завода ВЕБ, г. Радебюл)

Резюме

В опубликованной ранее работе автор подчеркивал, что у барбитуровых кислот, содержащих один или несколько основных остатков в положении 1, 3 или 5, целесообразно отличать амфотерные основные барбитуровые кислоты от собственно барбитуровых оснований. Автору удалось получить несколько новых основных барбитуровых кислот и барбитуровых оснований, которые как с неорганическими, так и с органическими кислотами образуют соли, и с помощью галоидов-алкилов более-менее легко превратимы в четвертично замещенные соединения. Описывает несколько интересных свойств полученных соединений (например, как правило, они хорошо растворимы в этаноле, величина pH 10%-ых водных растворов водорастворимых соединений равна 6,5—7,0, что очень выгодно с точки зрения инъекционного применения).

Dr. Hanns Goldhahn; Weinbergstr. 11, Radebeul 1, DDR.

NEUE UNTERSUCHUNGEN AUF DEM GEBIETE DER TAUTOMERIE

M. I. KABATSCHNIK

(Institut für elementorganische Verbindungen an der Akademie der Wissenschaften der UdSSR, Moskau)

Eingegangen am 28. Mai 1958*

In dem Problem der Tautomerie oder der Gleichgewichtsisomerie nimmt eine der wichtigen Stellen die Frage über die Abhängigkeit der Gleichgewichtslage von der Struktur der tautomeren Formen, von der Beschaffenheit des Mediums und anderen Faktoren ein. In dieser Frage ist in der organischen Chemie reichhaltiges Material gesammelt, das bedauerlicherweise größtenteils nur einen qualitativen Charakter trägt und viele Angaben enthält, die sich schwer gegenüberstellen lassen und häufig widerspruchsvoll sind. Wir gehen auf die klassischen Forschungen auf diesem Gebiet, die allgemein bekannt sind, nicht ein und weisen nur auf die systematischen Arbeiten von ARNDT und EISTERT [1] sowie von SCHWARZENBACH [2] und ihren Mitarbeitern hin, die die Fragen der Acidität, Solvatation und der Struktur der tautomeren Formen im Zusammenhang mit der Gleichgewichtslage untersuchten. Ein wichtiges Resultat dieser und einiger anderer Untersuchungen war die Erkenntnis, daß die tautomere Gleichgewichtslage im engen Zusammenhang mit den sauren Eigenschaften der Formen steht. Eine andere Quelle dieser Erkenntnis ist die Ionentheorie der Tautomerie, die als qualitative Theorie von den Chemikern der englischen Schule LAPWORTH, LOWRY, INGOLD, BAKER und anderen entwickelt wurde [3]. Besonders ausführlich wurde von ihnen die Frage über das »gemeinsame Ion« ausgearbeitet, welches sich bei der Ionendissoziation der Formen bildet und befähigt ist, mit den Ionen der entgegengesetzten Ladung in zwei Stellungen des Moleküls zu rekombinieren.

Es muß gesagt werden, daß die Anfänge der Ionentheorie der Tautomerie bis zu WISLICENUS [4] zurückreichen, der bereits im Jahre 1898 ihre Grundsätze formulierte, und — noch früher — bis zu BUTLEROW [5], der als erster auf die Dissoziation und die darauf folgende Rekombination als ein Weg der reversiblen Isomerisation hinwies.

GUSTAFSON [6] scheint der erste zu sein, der die Aufmerksamkeit darauf lenkte, daß die Konstante des tautomeren Gleichgewichts dem Verhältnis

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 12. Mai 1958.

der Ionisationskonstanten

$$K_T = K_1/K_2 \qquad (I)$$

gleich ist.

Wir haben uns das Ziel gesetzt, der Ionentheorie einen quantitativen Charakter zu geben, und haben in den letzten Jahren versucht, auf das tautomere Gleichgewicht die moderne Theorie des Säure-Basen-Gleichgewichts von BRÖNSTED [7] und ISMAILOW [8] konsequent anzuwenden. Im Resultat ist es uns gelungen, einige neue qualitative Zusammenhänge zu finden, welche das tautomere Gleichgewicht in Lösungen kennzeichnen, und diese experimentell nachzuprüfen.

Die Konstante des tautomeren Gleichgewichts von zwei Säuren, die ein gemeinsames Anion

$$HA_I + S \rightleftarrows A^- + HS^+ \rightleftarrows HA_{II} + S$$

bilden, oder von zwei Basen, welche ein gemeinsames Kation

$$B_I + HS \rightleftarrows HB^+ + S^- \rightleftarrows B_{II} + HS$$

bilden, ist mit den thermodynamischen Konstanten der Acidität (Basizität) der Formen K_{a1} und K_{a2} durch das Verhältnis

$$K_{TS} = \frac{K_{a1}}{K_{a2}} \cdot \frac{f_{1S}}{f_{2S}} = K_t \cdot \frac{f_{1S}}{f_{2S}} \qquad (II)^*$$

verbunden, wo f_{1S} und f_{2S} Koeffizienten der Aktivität von nicht dissoziierten Formen im betreffenden Medium sind. Bei einer Aktivität, welche auf einen für alle Lösungsmittel einheitlichen Standardzustand bezogen ist, hängt das Verhältnis zwischen den Konstanten der Acidität von der Natur des Lösungsmittels nicht ab und kann als thermodynamische Konstante des tautomeren Gleichgewichts K_t bezeichnet werden.

Von der Formel (II) läßt sich leicht die bekannte DIMROTH-Formel [10],

$$K_{TS} = G \cdot \frac{L_1}{L_2} \qquad (III)$$

(L_1 und L_2-Löslichkeit der Formen) und eine Reihe von qualitativen Folgerungen ableiten, welche sich auf die Abhängigkeit zwischen der dem Säuregehalt der Gleichgewichtslösungen, z. B. der Ketoenole, und der Gleichgewichtslage, auf die relative Säurestärke der Keton- und Enolformen, auf die Beeinflussung der Gleichgewichtslage durch das Medium usw. beziehen [11].

Die Anwendung der BRÖNSTED—ISMAILOW-Theorie auf das Säure-Base-Gleichgewicht der tautomeren Formen mit einem gemeinsamen Anion (oder

* Gleichgewichtskonstante K_{TS} [durch Formel (II) ausgedrückt] bezieht sich natürlich nicht auf Aktivitäten, sondern auf Konzentrationen.

gemeinsamem Kation) hat uns zu einem wichtigen Verhältnis geführt, welches die Konstanten des tautomeren Gleichgewichts der Stoffe vom gleichen Typ in zwei gewählten Lösungsmitteln [9] verbindet.

$$pK_{TS_1} = pK_{TS_2} + \text{const.} \qquad \text{(IV)}$$

Wie es sich herausgestellt hat, weist diese Abhängigkeit einen vollkommen allgemeinen Charakter auf. Sie gilt für Ketoenole, Acylaminopyridine, Acylaminothiazole [13], Homologe und Derivate von Dithizon [14], Thionthiole (Abb. 1).

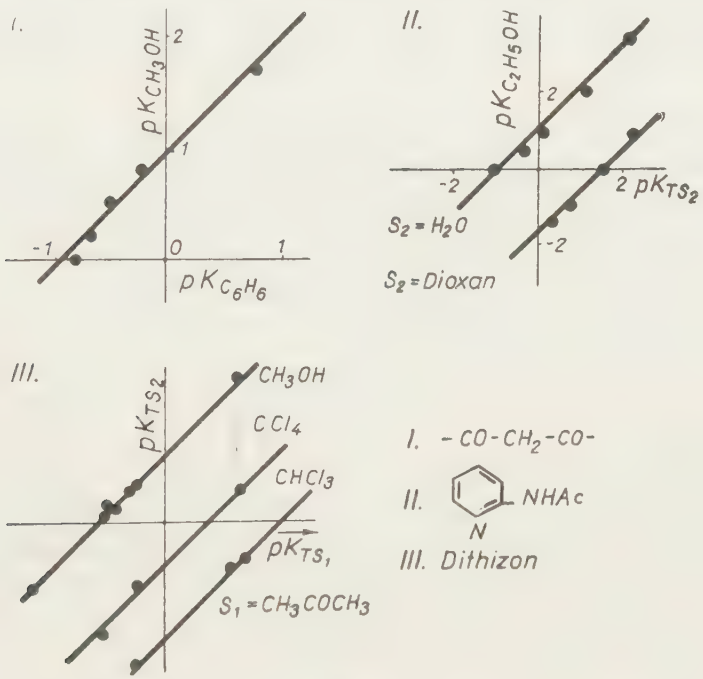


Abb. 1

Durch einfache Umbildung war es möglich, von der Formel (IV) die Formel von MEYER [15]

$$K_{TS} = EL \qquad \text{(V)}$$

(E — Enolisationskonstante; L — Enolisationsfähigkeit des Lösungsmittels) abzuleiten.

Die MEYER'sche Formel ist als ein erfahrungsmäßige Formel bekannt. Durch die Beziehung zur Formel (IV) erhielt sie ihre theoretische Begründung. Andererseits erhielt die Formel (IV) eine umfangreiche erfuhrungsmäßige Bestätigung, welche die MEYER-Formel besitzt.

Nachdem wir uns auf diese Weise über die Anwendbarkeit der Theorie des Säure-Base-Gleichgewichts in Lösungen auf das tautomere Gleichgewicht

vergewissert hatten, arbeiteten wir auf dieser Grundlage ein Verfahren für experimentelle Bestimmung der Konstanten des tautomeren Gleichgewichts aus, dessen Grundsatz in folgendem liegt :

Wenn die Gleichung von BRÖNSTED für tautomere Formen als Säuren, die ihrer chemischen Natur nach verschieden sind, gilt, so sollen ihre Ionisationskonstanten in zwei gewählten Lösungsmitteln den folgenden zwei linearen Abhängigkeiten genügen :

für Formen des einen Typus z. B. für Ketonformen : $pK_{A_1S_1} = pK_{A_1S_2} + C_1$ (VI)

für Formen des anderen Typus, z. B. für Enolformen : $pK_{A_2S_1} = pK_{A_2S_2} + C_2$ (VII)*

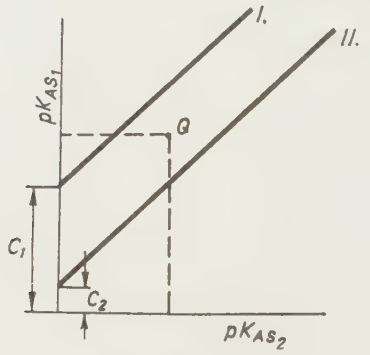


Abb. 2

Ferner muß berücksichtigt werden, daß bei der erfahrungsmäßigen Bestimmung der Ionisationskonstanten einer Gleichgewichtsmischung von tautomeren Formen tatsächlich eine gewisse effektive Ionisationskonstante gefunden wird ; sie ist mit den Ionisationskonstanten einzelner Formen durch das Verhältnis (VIII) verbunden (Abb. 2).

$$K_{AS} = \frac{K_{A_1S}\, K_{A_2S}}{K_{A_1S} + K_{A_2S}} \qquad \text{(VIII)}^{**}$$

Für jede tautomere Mischung wird diese effektive Ionisationskonstante durch den Punkt Q gekennzeichnet, welcher im Bereich zwischen den Geraden liegt, die den tautomeren Formen entsprechen. Wenn die Abschnitte, welche

* Formeln (VI) und (VII) — die BRÖNSTED'schen Formeln — geben die Ionisationskonstanten von zwei Typen der Substanzen in zwei Lösungsmitteln. Z. B. $pK_{A_1S_1}$ bezeichnet die Ionisationskonstanten der Ketonformen (Acetessigester, Benzoylessigester usw.) in Lösungsmittel S_1, $pK_{A_1S_2}$ dieselben in Lösungsmittel S_2, während $pK_{A_2S_1}$ die Dissoziationskonstanten der enolischen Formen derselben Substanzen in Lösungsmittel S_1 bzw. $pK_{A_2S_2}$ die Ionisationskonstanten in Lösungsmittel S_2 darstellen.

** In Gleichung (VIII) bezeichnen K_{A_1S} und K_{A_2S} die Ionisationskonstanten der einzelnen isolierten tautomeren Formen (z. B. Ketone, Enole) in Lösungsmittel S, während K_{AS} die (effektiven) Ionisationskonstanten der tautomeren Gemische bezeichnet, die unmittelber (potentiometrisch oder durch andere Methoden) bestimmt wurden. Siehe die Zusammenfassung in Докл. Акад. Наук СССР. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **83**, 859 (1952).

in der Ordinatenachse durch die BRÖNSTEDschen Geraden geschnitten werden, sowie die Koordinaten des Punktes Q bekannt sind, so lassen sich die Konstanten des tautomeren Gleichgewichts in jedem Lösungsmittel nach der Formel (IX und X):

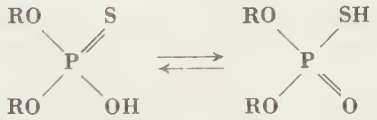
$$K_{TS_1} = \frac{K_{AS_1} - 10^{C_1} K_{AS_2}}{10^{C_2} K_{AS_2} - K_{AS_1}} \qquad \text{(IX)*}$$

$$K_{TS_2} = K_{TS_1} \cdot 10^{C_2 - C_1} \qquad \text{(X)}$$

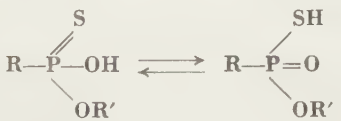
errechnen. Die Anwendung dieser Methode brachte vollkommen befriedigende Resultate bei der Untersuchung des Ketoenol- [12] und Laktimlaktamgleichgewichtes [16].

Die Vorteile dieser Methode sind damit verbunden, daß es möglich ist, sie bei der Untersuchung der Gleichgewichte der Formen anzuwenden, welche sich schnell umwandeln, wo die chemischen Methoden der Analyse nicht anwendbar sind. Die Einschränkung der Methode ist mit der Notwendigkeit verbunden, die BRÖNSTEDschen Geraden für die einzelnen Formen aufzubauen. Das macht notwendig, entweder einige Modellstoffe zu verwenden, die zur Tautomerie nicht fähig sind, oder die Konstanten des tautomeren Gleichgewichts mehrerer tautomerer Standardstoffe durch unabhängige Methode (chemische, spektrale usw.) zu bestimmen.

Mittels dieser Methode untersuchten in unserem Laboratorium JOFFE und MASTRJUKOWA und Mitarbeiter die Thion-Thiol-Tautomerie der thiophosphororganischen Verbindungen. Es wurden Dialkylthiophosphate [17]



und Alkylthiophosphinate [18]

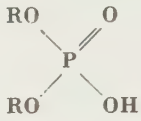


untersucht.

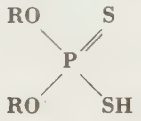
Diese Stoffe wurden von uns als Beispiel für Thion-Thiol-Tautomerie gewählt. Zum Unterschied von Thiokarbonsäuren [19] sind sie in Lösungen hydrolytisch stabil, was die Druchführung der Versuche wesentlich erleichtert.

* K_{AS_1} und K_{AS_2} in Formel (IX) bezeichnen die effektiven Ionisationskonstanten des Gleichgewichtsgemisches (experimentell bestimmt), d. h. die Koordinatepunkte Q. C_1 und C_2, die Sektion der Ordinate-Achse abgeschnitten durch die Standardgerade, wie es in der Abb. 2 zu sehen ist. Siehe die Zusammenfassung in Докл. Акад. Наук СССР. (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **91**, 833 (1953).

Für den Aufbau von BRÖNSTEDschen Geraden wurden Modellstoffe verwandt, und zwar Dialkylphosphate



als Modellstoffe für Thionformen und Dialkyldithiophosphate



als Modell für Thiolformen.

Es wurden die Ionisationskonstanten von allen diesen Stoffen in Wasser (7%iger Wasseralkohol) und in 80%igem Alkohol gemessen. Die entsprechenden Berechnungen ergaben, daß das tautomere Gleichgewicht der Alkylthiophosphinate in beiden Lösungsmitteln zu Thionformen verschoben ist.

Was die Dialkylthiophosphate betrifft, so war das Gleichgewicht in 80%igem Alkohol auf 3/4 zu Thionformen und in Wasser zu Thiolformen verschoben. Es hat sich also herausgestellt, daß die Gleichgewichtslage gleichzeitig von der Struktur der tautomeren Formen und von der Natur des Lösungsmittels beeinflußt wird.

Wenn die Behandlung der Frage über den Einfluß des Lösungsmittels bereits mehr oder weniger klar geworden ist, so konnte man das von dem Einfluß der Struktur auf keinen Fall behaupten. Bis jetzt wurde von uns der Einfluß der Konstitution auf die Gleichgewichtslage nicht in einer eindeutigen Form berücksichtigt, sondern durch entsprechende Ionisationskonstanten. Es versteht sich, daß auf diesem Wege der Einfluß nur qualitativ analysiert werden konnte. Gleichzeitig ist aber die Feststellung quantitativer Beziehungen zwischen der Struktur und der Lage des tautomeren Gleichgewichts von großem Interesse. Aus diesem Grunde wurde in unserem Laboratorium mit einer systematischen Untersuchung dieser Frage am Beispiel der eben erwähnten Tautomerie der phosphororganischen Verbindungen begonnen.

Die Untersuchung wurde von MASTRJUKOWA und Mitarbeitern angestellt, und wir haben jetzt die Möglichkeit über die ersten gewonnenen Resultate zu berichten. Dabei sind wir der Ansicht, daß sie einen allgemeinen und prinzipiellen Charakter haben.

Wie es aus der vorhergegangenen Darlegung klar ist, läuft die Aufgabe darauf hinaus, die Beziehungen zwischen der Struktur und den sauren und basischen Eigenschaften der tautomeren Formen festzustellen. Als ganzes ist diese Frage ziemlich kompliziert und ihre allgemein theoretische Lösung gehört der Zukunft. Jedoch verfügen wir auch heutzutage über wichtige

Gesetzmäßigkeiten, die erfahrungsgemäß gefunden wurden und in der letzten Zeit, wenn nicht theoretische Begründung, so auf jeden Fall eine theoretische Unterstützung erhielten. Es handelt sich um die bekannte HAMMETT-Gleichung [20] und einige Gleichungen vom gleichen Typ (die TAFT-Formel [21] und andere).

Bei Anwendung auf die Ionisationskonstanten verbindet die HAMMETT-Gleichung, wie bekannt, durch lineare Abhängigkeit die Konstantenlogarithmen der substituierten aromatischen Säuren mit dem Wert σ, welcher den Substituenten charakterisiert :

$$\log \frac{K_A}{K_A^0} = \varrho\sigma \qquad \text{(XI)}$$

Das läßt sich folgenderweise umschreiben :

$$pK_A \equiv pK_A^0 - \varrho\sigma \qquad \text{(XII)}$$

$$pK_A = pK_A^0 - \varrho\Sigma\sigma$$

Hier is K_A^0 die Ionisationskonstante der nichtsubstituierten Säure und ϱ kennzeichnet den Typ der Säure, die Natur des Lösungsmittels und andere

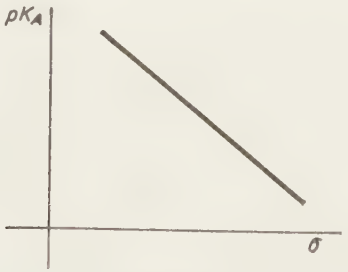


Abb. 3

Ionisationsbedingungen. Graphisch dargestellt, erhalten wir in den Koordinaten pK_A und σ eine Gerade, welche die Abszissenachse unter einem Winkel (über 90°) trifft (ϱ hat gewöhnlich einen positiven Wert, Abb. 3).

In der Literatur gibt es Beispiele für die Anwendung der HAMMETT-Gleichung zur Lösung der Tautomeriefragen. Es kann auf die Arbeiten von JAFFE [22] und WILLI [23] hingewiesen werden, in denen man sich bei der Einschätzung der Konstantenwerte des tautomeren Gleichgewichts der nach der HAMMETT-Gleichung errechneten Konstantenwerte der Ionisation bediente. Wir sind aber der Meinung, daß die HAMMETT-Gleichung weit genereller bei der Lösung der Tautomeriefragen angewandt werden kann.

Da die tautomeren Formen $HA_I \rightleftharpoons HA_{II}$ (Ketone und Enole, Thione und Thiole usw.) zu Säuren verschiedener Typen gehören, so soll bei ihnen die Abhängigkeit pK_A von σ durch zwei verschiedene Werte ϱ charakterisiert

werden. Im allgemeinen Fall sollen wir in den Koordinaten pK_A von σ zwei sich kreuzende Geraden (I und II) erhalten; jede von ihnen charakterisiert die Abhängigkeit pK_A von σ für einen Formentyp (Abb. 4).

Da die Konstante des tautomeren Gleichgewichts dem Verhältnis der Ionisationskonstanten der Formen im betreffenden Medium gleich ist und entsprechend:

$$pK_T = pK_{A_I} - pK_{A_{II}} \qquad \text{(XIII)}$$

soll sie mit dem Abschnitt der Ordinate (für jeden Wert σ) gemessen werden, welcher zwischen den zwei Geraden liegt. Der Schnittpunkt der Geraden ent-

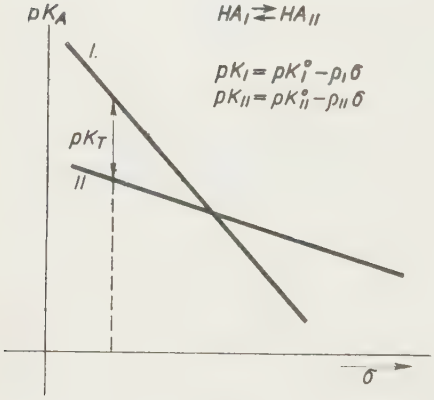


Abb. 4

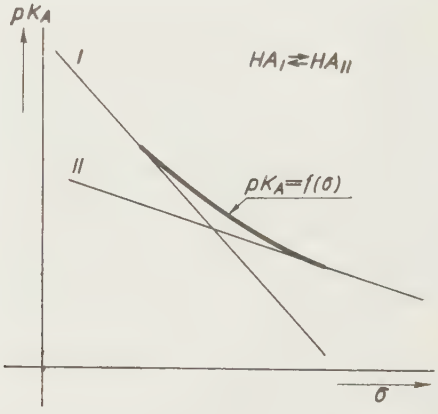


Abb. 5

spricht dem Substituenten, bei welchem die Konstante des tautomeren Gleichgewichts 1 gleich ist.

Das Gebiet links von diesem Punkt entspricht der Verschiebung des Gleichgewichtes zur Form I, und das Gebiet rechts — der Verschiebung zur Form II. In allen Fällen ist das Gleichgewicht zu den Formen verschoben, welche den höher liegenden Strahlen der Geraden entsprechen. Wenn also ϱ_1 und ϱ_2, beziehungsweise pK_I^0 und pK_{II}^0 bekannt sind, so ist es im Bereich der Anwendbarkeit der HAMMETT-Gleichung möglich, ein vollständiges Bild von der Beeinflussung des tautomeren Gleichgewichts durch die Struktur (die Natur des Substituenten) zu erhalten.

Meistenteils aber gelingt es nicht, erfahrungsgemäß die Ionisationskonstanten einzelner Formen unmittelbar zu bestimmen. Der Versuch von SCHWARZENBACH dies mittels eines sehr präzisen potentiometrischen Strömungsverfahrens zu erreichen blieb ohne Erfolg. In der Wirklichkeit wird bei der Bestimmung der Ionisationskonstanten von tautomeren Stoffen die

bereits erwähnte effektive Konstante gefunden, welche mit den Ionisationskonstanten einzelner Formen durch die Formel (VIII)

$$K_A = \frac{K_{A_I} \cdot K_{A_{II}}}{K_{A_I} + K_{A_{II}}}$$

verbunden ist.

Dabei soll erwähnt werden, daß wenn $K_{A_I} \gg K_{A_{II}}$, so $K_A = K_{A_{II}}$, wenn aber $K_{A_I} \ll K_{A_{II}}$, so $K_A = K_{A_I}$. Wenn wir wieder zur graphischen Darstellung greifen, so wird die Abhängigkeit dieser effektiven Ionisationskonstante der Gleichgewichtsmischung von σ durch eine Kurve dargestellt,

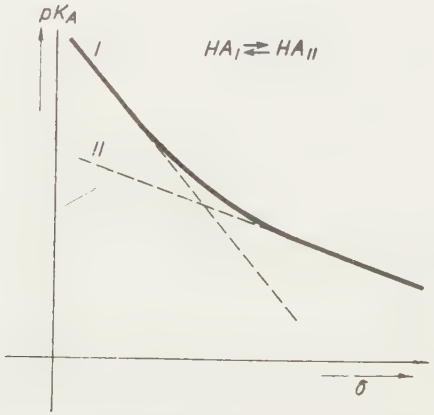


Abb. 6

deren Zweige sich asymptotisch den zwei höher liegenden Strahlen der sich kreuzenden Geraden nähern. (Abb. 5).

Hieraus ergeben sich zwei mögliche Verfahren für die Bestimmung der Konstanten des tautomeren Gleichgewichts auf Grund einer experimentellen Bestimmung der effektiven Ionisationskonstanten von tautomeren Gleichgewichtsmischungen einer Reihe von gleichartigen Stoffen, welche sich voneinander durch den Charakter und die Lage der Substituenten, d. h. durch σ-Werte unterscheiden.

Nach dem ersten Verfahren werden die Ionisationskonstanten von zwei Stoffgruppen gemessen. Die erste Gruppe hat solche Substituenten, die eine Verschiebung des Gleichgewichts zu einer Form verursachen, und die zweite Gruppe von Stoffen hat Substituenten, welche das Gleichgewicht zur anderen Form verschieben. In den Koordinaten pK_A und σ erhält man zwei Abschnitte der Geraden, deren Extrapolation zwei sich kreuzende Geraden ergibt (Abb. 6), welche die Abhängigkeit der Konstanten des tautomeren Gleichgewichts von

σ charakterisieren. Wie die Untersuchung gezeigt hat, ist die Anwendung dieses Verfahrens durch verhältnismäßig seltene Beispiele eingeschränkt, wo die Natur des Substituenten so stark die Lage des tautomeren Gleichgewichts beeinflußt, daß man experimentell Punkte erhalten kann, welche den beiden Strahlen entsprechen.

Bei dem zweiten Verfahren genügt es, nur einen Strahl und das Gebiet der Abweichung von diesem zu haben. Man kann zeigen, daß die Abweichungen der experimentellen Kurve von der extrapolierten linearen Abhängigkeit, d. h. die Abschnitte der Koordinate, die zwischen der Kurve $pK_A = f(\sigma)$ und der Geraden $pK_{A_I} = pK^0_{A_I} - \varrho\sigma$ liegen, mit der Konstante des tauto-

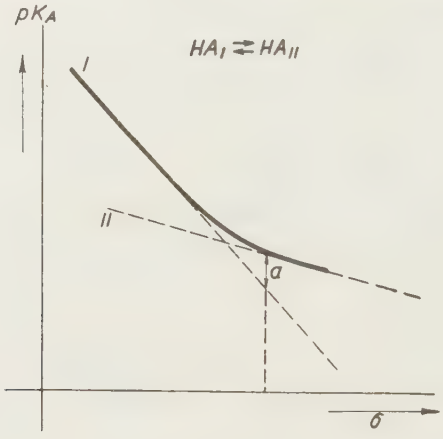


Abb. 7

meren Gleichgewichts durch eine einfache Abhängigkeit verbunden sind, und zwar

$$K_T = 10^a - 1 \qquad \text{(XIV)}$$

(»a« ist die Größe des Abschnitts der Koordinate) (Abb. 7).

Es ist also möglich, nach dem Abschnitt der Geraden und nach der Abweichung von seiner Fortsetzung die beiden sich kreuzenden Geraden wiederzugeben, d. h. ein vollständiges Bild über die Abhängigkeit der Konstanten des tautomeren Gleichgewichts von σ (d. h. von den Substituenten) zu erhalten.

Wir gehen zur experimentellen Nachprüfung dieser Grundsätze über.

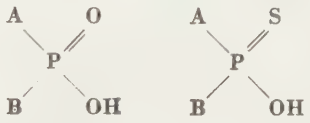
Vor allem einige Worte über die Anwendung der HAMMETT-Gleichung auf die phosphororganischen Verbindungen. JAFFE, FREEDMAN und DOAK [25] haben gezeigt, daß die HAMMETT-Gleichung auf die Konstanten der ersten und zweiten Ionisation von aromatischen Phosphinsäuren anwendbar ist. Uns interessierte aber etwas anderes.

Es schien uns, daß ein großer Atomradius von Phosphor, welcher das Fehlen von Raumspannungen zwischen den Substituenten sichert, und eine leicht polarisierbare Elektronensphäre der Gruppen P=O oder P=S die Anwendbarkeit der HAMMETT-Gleichung auf die phosphororganischen Derivate von Typ

unabhängig von dem Vorhandensein in ihren Molekülen von aromatischen Ringen bedingen sollen. Die Rolle des Leitsystems sollen hier die Gruppe P=O oder P=S und die Rolle der Substituenten die Gruppen A und B spielen. Entsprechend konnte die nicht substituierte Säure die hypophosphorige Säure (A=B=H) aufnehmen.

Zur Überprüfung dieser Annahme haben wir die experimentellen Angaben (die zum Teil in unserem Laboratorium erhalten und zum Teil der Literatur entnommen wurden) nach den Ionisationskonstanten in verschiedenem Medium von 88 Phosphorsäuren bearbeitet, was 192 Ionisationskonstanten entsprach. Als Lösungsmittel wurden Wasser, 7%iger, 50%iger und 80%iger Alkohol gewählt [26, 27].

Als Substituenten waren bei Phosphor *A* und *B* in verschiedenen Kombinationen folgende Gruppierungen: H, OH, Alk, Ar, RO, ArO mit verschiedenen Substituenten in Alkyl- und Arylgruppen.



$$A \begin{cases} H, HO, CH_3O, -C_2H_5O \ldots . \\ C_6H_5O,\ p\text{-}CH_3C_6H_4O \ldots . \end{cases}$$

$$B \begin{cases} CH_3,\ C_2H_5,\ C_3H_7 \ldots . \\ ClCH_2,\ CCl_3,\ CF_3 \ldots . \\ C_6H_5,\ p\text{-}ClC_6H_4 \ldots . \end{cases}$$

Es wurden die erste und die zweite Ionisationsstufe von Sauerstoffsäuren und entsprechend von Monothiosäuren untersucht. In allen Fällen haben wir festgestellt, daß die experimentellen Angaben der HAMMETT-Gleichung in der Form

$$pK_A = pK_A^0 - \varrho\Sigma\sigma \qquad (XV)$$

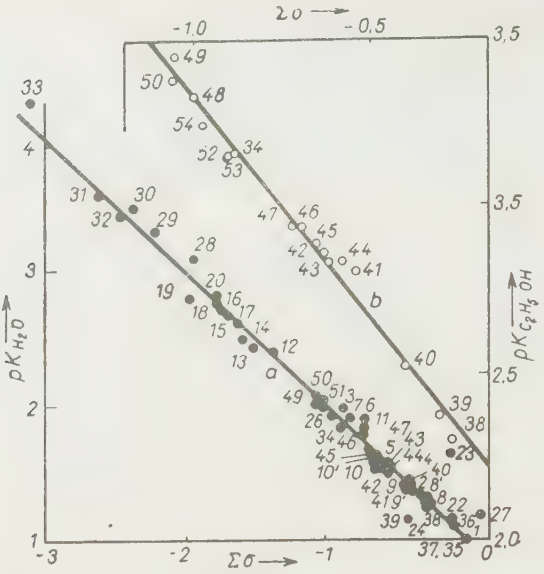

Σσ ⟶
-1,0
-0,5
3,5
2,5
2,0
-3
-2
-1
0
1
2
3
4
a
b
pK H2O
pK C2H5OH

Abb. 8

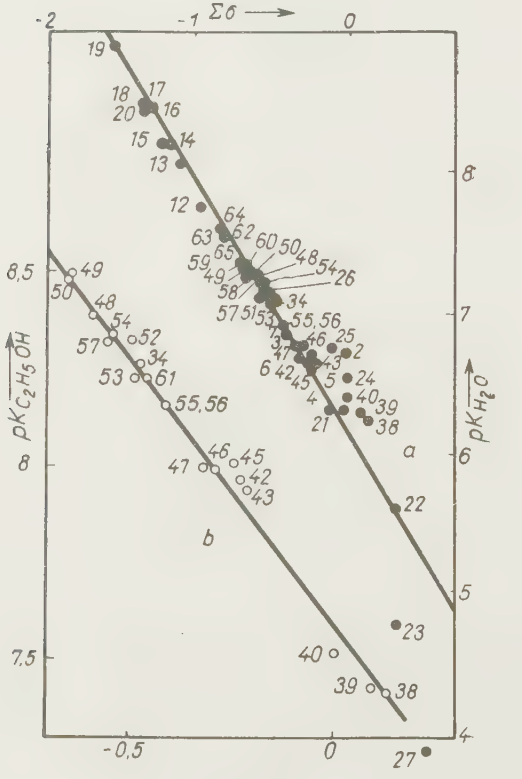

Σσ ⟶
-2
-1
0
8
7
6
5
4
8,5
8
7,5
-0,5
0
27
a
b
pK C2H5OH
pK H2O

Abb. 9

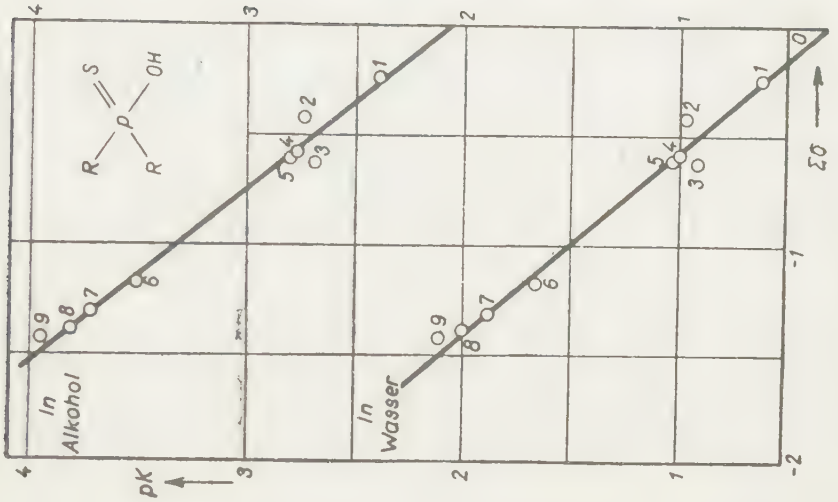


Abb. 11

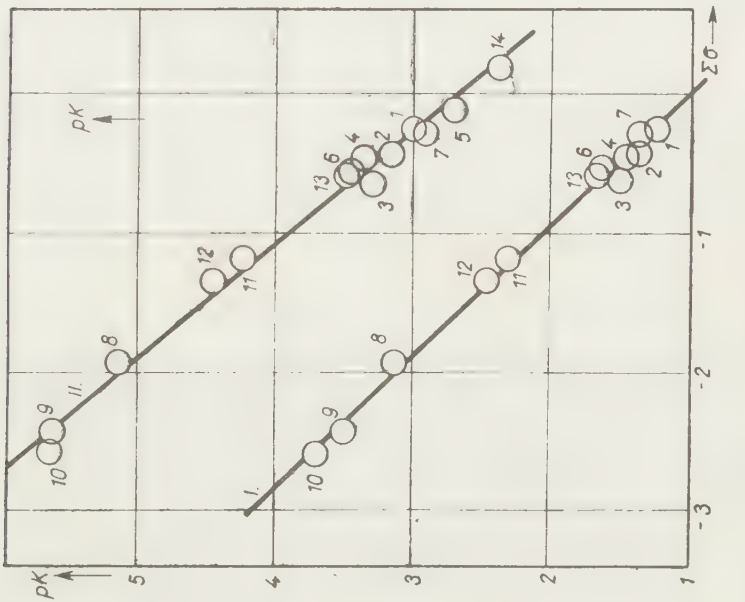


Abb. 10

gut genügen, wo zu $\Sigma\sigma$ die Summe der Konstanten für zwei Substituenten A und B gehört. Die Konstanten der Substituenten unterscheiden sich hier natürlich von den Konstanten HAMMETTS, sie sind für Fünfvalenzphosphorverbindungen spezifisch.

In der Abb. 8 ist die Abhängigkeit pK_A von $\Sigma\sigma$ für die ersten Ionisationsstufen der Säuren vom Typ $RPO(OH)_2$ und RR'POOH in Wasser und in 50%igem Alkohol angeführt (nach unseren und in der Literatur enthaltenen Angaben). Abb. 9 zeigt die Abhängigkeit pK_A- von $\Sigma\sigma$ für die zweiten Stufen. Das nächste Bild (Abb. 10) zeigt die Abhängigkeit pK_A von $\Sigma\sigma$ für die ersten Ionisationsstufen in 7%igem und 80%igem Wasser-Alkohol einer Reihe von Säuren (nach unseren Angaben). Das nächste Bild enthält dieselben Angaben für Thionsäuren (Abb. 11*).

Wie man es sehen kann, wird die lineare Abhängigkeit HAMMETTS in allen Fällen gut eingehalten, so fern sie auch von den gewöhnlichen Objekten der Anwendung dieser Gleichung zu sein scheinen. Das kann man aus der Betrachtung der Korrelationskoeffiziente ersehen, die in der Tabelle I angeführt sind.

Tabelle I

Säuren	Ionisationsbedingungen	n	pK°	p	r
RR' POOH	Wasser, erste Stufe	58	1,00	0,990	0,976
,,	7%iger Alkohol, erste Stufe	12	1,01	1,050	0,996
,,	50%iger Alkohol, erste Stufe	17	2,01	1,312	0,993
,,	80%iger Alkohol, erste Stufe	14	2,68	1,219	0,994
RR' P(S)OH	Wasser, erste Stufe	9	0,31	1,203	0,989
,,	80%iger Alkohol, erste Stufe	9	2,05	1,272	0,990
$RPO(OH)_2$	Wasser, zweite Stufe	47	6,13	1,788	0,955
,,	50%iger Alkohol, zweite Stufe	19	7,59	1,358	0,992

In der Tabelle II sind einige Werte von Konstanten σ für verschiedene Substituenten bei Phosphor angeführt.

Nachdem wir uns der Anwendbarkeit der HAMMETT-Gleichung auf die phosphororganischen Säuren vergewissert hatten, gingen wir zur Untersuchung der Acidität der Gleichgewichtslösungen von phosphororganischen Thion-Thiolen mit der gemeinsamen Formel

über.

*) Die Deutung von Punktnummer siehe [26, 27].

Tabelle II

Substituentenkonstanten σ

R	σ	± Δσ	R	σ	± Δσ
H	0	—	1 CH_2	−0,11	0,21
OH	−0,393	0,007	$HOCH_2$	−0,546	0,036
O^-	0	—	CF_3	+0,50	0,27
CH_3O	−0,124	0,014	C_6H_5	−0,481	0,020
C_2H_5O	−0,214	0,014			
C_3H_7O	−0,315	0,048	(bei zwei Phenylen)	−0,592	0,017
i-C_3H_7O	−0,291	0,004	p-$CH_3C_6H_4$	−0,602	0,010
C_4H_9O	−0,411	0,043	(bei zwei Tolylen)	−0,674	0,016
i-C_4H_9O	−0,300	0,000	p-$NO_2C_6H_4$	+0,132	0,045
C_6H_5O	−0,061	0,012	m-$NO_2C_6H_4$	+0,096	0,041
p-$CH_3C_6H_4O$	−0,141	0,011	p-$NH_2SO_2C_6H_4$	0,000	0,039
CH_3	−0,965	0,023	m-ClC_6H_4	−0,219	0,024
C_2H_5	−1,101	0,020	m-BrC_6H_4	−0,229	0,028
C_3H_7	−1,177	0,025	p-BrC_6H_4	−0,248	0,015
i-C_3H_7	−1,300	0,036	p-ClC_6H_4	−0,292	0,014
C_4H_9	−1,219	0,015	m-HOC_6H_4	−0,322	0,022
i-C_4H_9	−1,297	0,010	p-$CH_3CONHC_6H_4$	−0,493	0,028
s-C_4H_9	−1,363	0,023	p-$C_2H_5SC_6H_4$	−0,500	0,045
t-C_4H_9	−1,546	0,098	3,4-$CH_2O_2C_6H_3$	−0,549	0,018
$ClCH_2$	−0,053	0,012	m-$NH_2C_6H_4$	−0,563	0,026
Cl_2CH	+0,272	0,019	p-$CH_3OC_6H_4$	−0,586	0,034
Cl_3C	0,3	0,5	p-HOC_6H_4	−0,652	0,017
$BrCH_2$	0,01	0,27	p-$C_2H_5OC_6H_4$	−0,658	0,005

Zu diesem Zweck wurden insgesamt 23 Monothiosäuren von Phosphor-Derivaten (von Phosphor-, Alkyl-Phosphin-, und Dialkylphosphinsäuren) synthetisiert. Wir haben jetzt keine Möglichkeit auf die rein synthetische Seite dieser Arbeit einzugehen, obwohl hier eine Reihe von ziemlich schwierigen Aufgaben gelöst werden mußte [17, 18, 28]. Wir erwähnen nur, daß die meisten Monothiosäuren von Phosphor in der Literatur nicht beschrieben wurden (es gab auch keine allgemeinen Verfahren für ihre Gewinnung). Wir mußten auch einige von ihren chemischen Eigenschaften untersuchen.

In der Tabelle III sind die Konstanten der von uns untersuchten Säuren und ihre Ionisationskonstanten in 7%igem und 80%igem Alkohol angeführt (Abb. 12, 13).

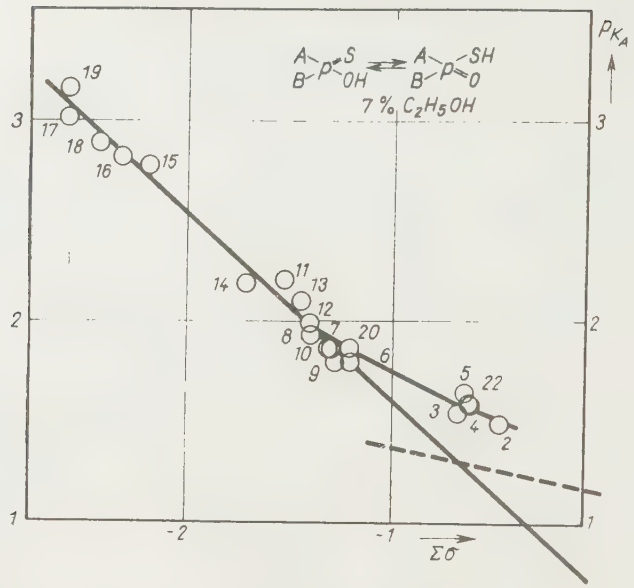


Abb. 12

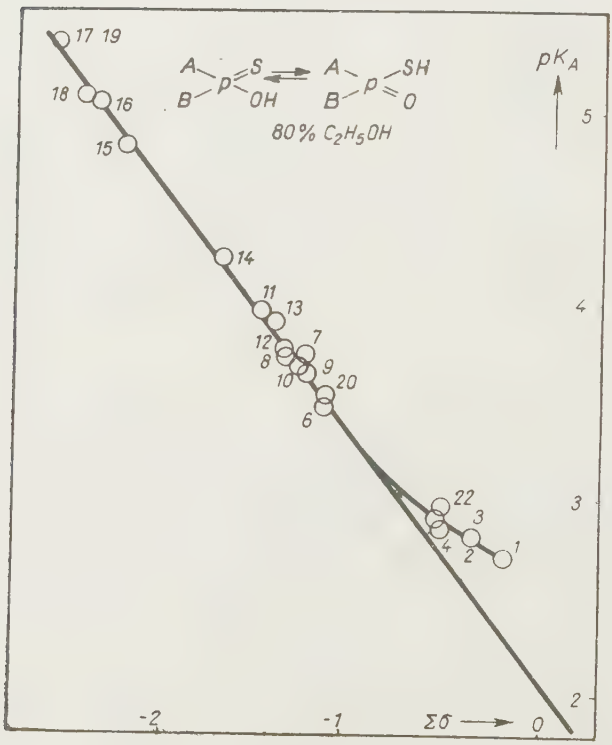


Abb. 13

Tabelle III

Phosphorhormonothiosäuren

A	B	Siedepunkt °C (p—mm)	n_D^{20}	d_4^{20}	pK_A	
					Wasser	Alkohol
1. CH_3O	CH_3O	Na—Salz				2,80
2. C_2H_5O	C_2H_5O	106 —107 (2,5)	1,4719	1,1806	1,49	2,84
3. C_3H_7O	C_3H_7O	108,5—109,5 (0,09)	1,4678	1,1023	1,55	2,93
4. i-C_3H_7O	i-C_3H_7O	89 — 90 (1,5)	1,4592	1,0906	1,59	2,90
5. i-C_4H_9O	i-C_4H_9O	75 — 76 (0,008)	1,4670	1,0670	1,55	2,94
6. CH_3	C_2H_5O	72 (1)	1,4927	1,1800	1,82	3,51
7. CH_3	C_3H_7O	106 —107 (2,5)	1,4883	1,1293	1,87	3,78
8. CH_3	C_4H_9O	90 (0,5)	1,4891	1,0998	1,95	3,77
9. CH_3	i-C_4H_9O	112 —112,5 (0,5)	1,4819	1,0836	1,81	3,69
10. C_2H_5	C_2H_5O	84,5— 85,5 (2)	1,4916	1,1337	1,88	3,72
11. C_2H_5	C_4H_9O	110 (1)	1,4873	1,0810	2,21	4,01
12. C_3H_7	C_2H_5O	101 —102 (2)	1,4875	1,0974	2,00	3,81
13. C_4H_9	C_2H_5O	64,5—65 (0,0015)	1,4831	1,0721	2,11	3,95
14. i-C_4H_9	C_4H_9O	82 (0,1)	1,4821	1,0321	2,20	4,29
15. C_2H_5	C_2H_5	88,9— 89,0 (1,5)	Schmelzpunkt 11,5°		2,80	4,88
16. C_3H_7	C_3H_7	98,5— 99,0 (2)	Schmelzpunkt 31°		2,83	5,10
17. i-C_3H_7	i-C_3H_7	—	Schmelzpunkt 76—77,5°		3,03	5,46
18. C_4H_9	C_4H_9	81—81,5 (0,025)			2,91	5,14
19. i-C_4H_9	i-C_4H_9	—	Schmelzpunkt 69,5—70,5°		3,17	5,46
20. C_6H_5	C_6H_5	—	Schmelzpunkt 141—142°		1,88	3,58
21. p-$CH_3C_6H_4$	p-$CH_3C_6H_4$	—	Schmelzpunkt 93—94°		2,14	4,12
22. p-ClC_6H_4	p-ClC_6H_4	—	Schmelzpunkt 103—104°		1,60	3,00
23. $C_6H_5CH_2$	$C_6H_5CH_2$	—	Schmelzpunkt 183,5—184,5°		—	4,64

Wenn wir auf Grund der erhaltenen Angaben $pK_A = f(\Sigma\sigma)$ graphisch darstellen, so ist es leicht zu merken, daß im Bereich von großen negativen Werten $\Sigma\sigma$ die lineare Abhängigkeit von HAMMETT gut eingehalten wird. Im Bereich von kleinen negativen Werten $\Sigma\sigma$ werden dagegen Abweichungen von der linearen Abhängigkeit beobachtet, welche um so größer sind, je größer $\Sigma\sigma$ ist. Diese Abweichungen treten stärker in 7%igem, als in 80%igem Alkohol in Erscheinung. Daraus folgt eine qualitative Schlußfolgerung, daß bei großen

negativen Werten $\Sigma\sigma$ das tautomere Gleichgewicht praktisch gänzlich zu den Thionformen verschoben ist. Bei $\Sigma\sigma$, die nah bei Null liegen, tritt im Gleichgewicht immer mehr Thiolform auf (besonders in Wasserlösung).

Nach der oben angeführten Formel (XIV) errechneten wir die Konstanten des tautomeren Thion-Thiol-Gleichgewichts dieser Stoffe, sowie den prozentualen Gehalt an Thiolformen in den untersuchten Lösungen. In der Tabelle IV sind die Resultate der Berechnung (in der Spalte I) angeführt, wo sie mit den Angaben verglichen werden, welche man nach der auf der Anwendung der BRÖNSTED-Gleichung beruhenden Methode (in der Spalte II) erhielt, von der im ersten Teil des Vortrages die Rede war.

Es kann angenommen werden, daß die gegebene Lösung der Aufgabe einen generellen Charakter hat. Aber bei weitem nicht in allen Fällen werden sich die Verhältnisse so gestalten, daß der Schnittpunkt der Geraden im Bereich unserer Zeichnung liegt. Ganz möglich sind solche Fälle, wo der Schnittpunkt

Tabelle IV*

7% C_2H_5OH; $pK_T = -0{,}43 - 0{,}680\,\Sigma\sigma$

N°	A	B	K_T	%% ABP(O)SH	
				I	II
1	CH_3O	CH_3O	1,62	61,7	72,5
2	C_2H_5O	C_2H_5O	1,38	58,0	70,5
3	C_3H_7O	C_3H_7O	1,00	50,0	76,3
4	i-C_3H_7O	i-C_3H_7O	1,07	52,1	74,3
5	i-C_4H_9O	i-C_4H_9O	1,05	51,3	76,0
22	p-ClC_6H_4	p-ClC_6H_4	1,07	52,1	—

80% C_2H_5OH; $pK_T = -0{,}52 - 1{,}460\,\Sigma\sigma$

N°	A	B	K_T	%% ABP(O)SH	
				I	II
1	CH_3O	CH_3O	1,45	59,3	22,0
2	C_2H_5O	C_2H_5O	0,78	43,9	21,1
3	C_3H_7O	C_3H_7O	0,40	28,6	26,3
4	i-C_3H_7O	i-C_3H_7O	0,47	32,0	25,0
5	i-C_4H_9O	i-C_4H_9O	0,44	30,6	26,4
22	p-ClC_6H_4	p-ClC_6H_4	0,47	32,0	—

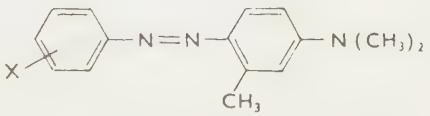
der Geraden bei so hohen oder so geringen Werten von $\Sigma\sigma$ liegen wird, welche praktisch nicht zu erreichen sind. Der physikalische Sinn dieses Falls liegt darin, daß das tautomere Gleichgewicht praktisch bei allen Substituenten

* Diese Ergebnisse sind neuerdings etwas geändert. Siehe Доклады Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **124**, Nr. 5 (1959).

gänzlich zu einer Seite verschoben ist. In diesem Fall werden die effektiven Ionisationskonstanten der HAMMETT-Gleichung genügen und es werden keine Abweichungen beobachtet werden.

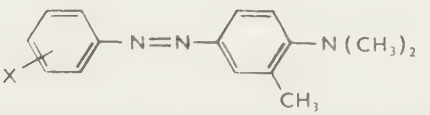
Wir haben ähnliche Beispiele in den tautomeren Salzen von substituierten Dialkylaminoazobenzolen gefunden.

Diese Stoffe wurden neulich von SAWIZKIJ [27] eingehend untersucht, welcher die Ionisationskonstanten dieser Salze in 50%iger Alkohollösung maß und gleichzeitig durch Spektralmethode die Lage des tautomeren Gleichgewichts bestimmte. Dabei hat es sich herausgestellt, daß beim Stoff vom Typ



bei jedem Substituenten X die Gleichgewichtslage in saurem Medium, die durch das Extinktionsverhältnis von zwei Maximen gemessen wird, zum Chinoidsalz verschoben ist (das Extinktionsverhältnis beträgt 8,5—11,5).

Dagegen ist das Gleichgewicht in den Stoffen vom Typ



bei jedem X zum Benzoidsalz verschoben (das Verhältnis $^{C\varepsilon}/_{A\varepsilon}$ 0,015 — 0,045).

Davon ausgehend, konnte man zum Schluß kommen, daß die HAMMETT-Gleichung streng eingehalten werden soll. Abb. 14 enthält entsprechende graphische Darstellungen, welche das Gesagte bestätigen.

Es scheint uns, daß die dargelegten Überlegungen und experimentalen Angaben gewisse neue Möglichkeiten für die Erforschung der Erscheinung der Tautomerie im Zusammenhang mit dem Aufbau der tautomeren Formen eröffnen. Es kann angenommen werden, daß wenn die scheinbaren Ionisationskonstanten der tautomeren Mischungen streng der HAMMETT-Gleichung untergeordnet sind, so ist das Gleichgewicht praktisch gänzlich zu einer der Formen

verschoben. Wenn eine Abweichung von der linearen Abhängigkeit beobachtet wird und kein Grund vorliegt, diese durch sterische oder andere Strukturfaktoren zu erklären, so können sie die Folge des Vorhandenseins von zwei Formen sein. Nach diesen Abweichungen kann man die Konstanten des tauto-

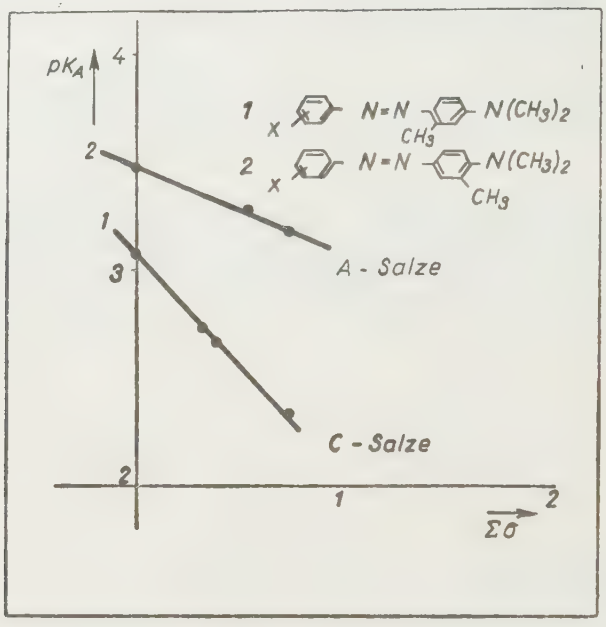


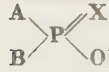
Abb. 14

meren Gleichgewichts errechnen und die Beeinflussung des tautomeren Gleichgewichts durch die Konstitution untersuchen.

ZUSAMMENFASSUNG

1. Durch Hammettschen Gleichung auf die Ionisationskonstanten von tautomeren Substanzen können die Konstanten des tautomeren Gleichgewichtes auf Grund der Abweichungen der linearen Verhältnisse pK_a vom σ, mit Hilfe der einfachen Formel $K_T = 10^a - 1$ berechnet werden, wo a die Größe der Abweichung an der Ordinate bedeutet.

2. Die in wäßrigen Lösungen bzw. in alkoholisch-wäßrigen Gemischen gemessenen Ionisationskonstanten organischer Phosphorsäure entsprachen gut der Hammettschen Gleichung bei solchen σ-Werten, die speziell für Phosphorverbindungen von der allgemeinen Formel



berechnet wurden. Hier bedeuten *A* und *B* irgendwelche aliphatische oder aromatische Substituenten, während X entweder Sauerstoff oder Schwefel sein kann.

3. Die Werte der Konstanten des tautomeren Gleichgewichtes wurden auf Grund der Abweichungen der Ionisationskonstanten der Phosphorsäuren von Typ

vom HAMMETTschen linearen Zusammenhang berechnet. Die erhaltenen Werte zeigten eine befriedigende Übereinstimmung mit den früher, bei Anwendung der BRÖNSTEDschen Gleichung berechneten Konstanten.

4. Auf Grund der durchgeführten Versuche wird die Schlußfolgerung gezogen, daß die Abweichungen vom HAMMETTschen linearen Zusammenhang der Tautomerie zuzuschreiben sind. Entsprechen die Ionisationskonstanten der tautomeren Säuren befriedigend dem HAMMETTschen linearen Zusammenhang, so wird das tautomere Gleichgewicht in der Richtung der einen Form beträchtlich verschoben. Wenn dagegen die Werte der Konstanten des tautomeren Gleichgewichtes die Einheit annähern (bzw. davon nur durch 1—2 Größenordnungen abweichen), so werden Abweichungen vom linearen Zusammenhang beobachtbar

LITERATUR

1. F. ARNDT, C. MARTIUS: Ann. **499,** 262 (1932);
   F. ARNDT, B. EISTERT: Ber. **74,** 423 (1941);
   F. ARNDT, L. LOEWE, R. GINKÖK: Rev. Fac. Sci. Univ. Istambul, **A 11,** 147 (1946) und andere.
2. G. SCHWARZENBACH und Mitarb.: Helv. Chim. Acta, **23,** 1147, 1162 (1940); **27,** 1049, 1701 (1944); **30,** 656, 669 (1947); **34,** 1954 (1951).
3. A. LAPWORTH, A. O. HANN: J. Chem. Soc. **81,** 1512 (1902);
   T. LOWRY: J. Chem. Soc. **1927,** 2557;
   C. INGOLD, C. SHOPPE, J. F. THORPE: J. Chem. Soc. **1926,** 1477;
   J. BAKER: Tautomerism (London), 1934.
4. W. WISLICENUS: Über Tautomerie (Ahrenssamml. chem. und chem.-techn. Vorträge), **2,** 230 (1898).
5. A. M. BUTLEROW: Ж. Р. Хим. О. **9,** 38 (1877).
6. G. GUSTAFSON: Suom. Kemist. **B 18,** 11 (1945).
7. Y. N. BRÖNSTED: Chem. Rev. **5,** 291 (1928); Z. physik. Chem. **A 169,** 32 (1934).
8. N. A. ISMAILOW: Ж. физич. хим. (Z. physik. Chem.), **23,** 639, 643 (1949); **24,** 321 (1950).
9. M. I. KABATSCHNIK: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **83,** 407 (1952).
10. O. DIMROTH: Ann. **377,** 134 (1910); **399,** 93 (1913).
11. M. I. KABATSCHNIK: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **83,** 859 (1952).
12. M. I. KABATSCHNIK, S. T. JOFFE: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **91,** 833 (1953).
13. JU. N. SCHEINKER: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **113,** 5 (1957)
14. P. S. PELJKIS, R. G. DUBENKO: Укр. хим. журн. (Ukr. Chem. Ztg.), **23,** 748 (1957).
15. K. MEYER: Ber. **47,** 826 (1914).
16. M. I. KABATSCHNIK, S. T. JOFFE, JU. N. SCHEINKER: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.), **26,** 2025 (1956).
17. M. I. KABATSCHNIK, S. T. JOFFE, T. A. MASTRJUKOWA: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.), **25,** 684 (1955).
18. M. I. KABATSCHNIK, N. I. KUROTSCHKIN, T. A. MASTRJUKOWA, S. T. JOFFE, E. M. POPOW, N. P. RODIONOWA: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **104,** 861 (1955).
19. Y. SAKURADA: Chem. Zbl. **1927,** I, 1301.
20. L. P. HAMMETT: Physical Organic Chemistry (New York), 1940.
21. R. W. TAFT: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 2729, 3120 (1952); **75,** 4231 (1953).
22. H. H. JAFFÉ: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 4445 (1955).
23. A. V. WILLI, W. MEYER: Helv. Chim. Acta, **39,** 54, 318 (1956).
24. G. SCHWARZENBACH, K. LUTZ: Helv. Chim. Acta, **23,** 1147 (1940).
25. H. H. JAFFÉ, L. D. FRIEDMANN, G. O. DOAK: J. Amer. Chem. Soc. **75,** 2209 (1953).
26. M. I. KABATSCHNIK: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR), **110,** 393 (1956).
27. T. A. MASTRJUKOWA, T. A. MELENTJEWA, A. E. SCHIPOW, M. I. KABATSCHNIK: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) (im Druck).
28. M. I. KABATSCHNIK, T. A. MASTRJUKOWA, A. E. SCHIPOW: Ж. общ. хим. (Z. allg. Chem.) (im Druck).

RECENT INVESTIGATIONS IN THE FIELD OF TAUTOMERISM

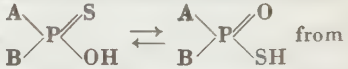
M. I. KABATCHNIK

(Institute for Heteroorganic Compounds, Academy of Sciences USSR, Moscow)

Summary

1. On applying the HAMMETT equation on the ionization constants of tautomeric substances, the values of constants of tautomeric equilibrium can be calculated on the basis of the deviations of the linear correlations pK_a from σ, with the use of the simple formula $K_T = 10^a - 1$ where a is the extent of deviation in the ordinate.

2. The ionization constants of organophosphorus acids are in aqueous solutions and in mixtures of alcohol and water in fair accordance with the HAMMETT equation at values of σ, particularly calculated for phosphorus compounds of the general formula where A and B may be any aliphatic or aromatic substituents, and X may be either oxygen or sulphur.

3. The constants of tautomeric equilibrium were calculated on the basis of the deviations of the ionization constants of phosphorus acids of the type  from the linear HAMMETT correlation. The obtained values of constants were in satisfactory accordance with those earlier derived with the use of the BRÖNSTED equation.

4. On the basis of the investigations carried out, the conclusion seems to be justified that deviations from the linear HAMMETT correlation can be ascribed to tautomerism. When the ionization constants of tautomeric acids are in fair accordance with the linear HAMMETT correlation, the tautomeric equilibrium shifts to an appreciable extent in one of the directions. When, however, the values of constants of tautomeric equilibrium approximate the unit (deviating only by 1—2 orders of magnitude), then deviations from the linear correlation will be perceptible.

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЕ В ОБЛАСТИ ТАУТОМЕРИИ

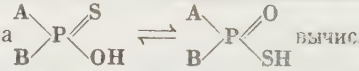
М. И. КАБАЧНИК

(Институт элементорганической соединений, Академия Наук СССР, Москва)

Резюме

1. Применение уравнения Гамметта к константам ионизации таутомерных веществ дает возможность на основании отклонений от линейной зависимости pK_a от σ вычислять константы таутомерного равновесия по простой формуле $K_T = 10^a - 1$, где a — величина отклонения по ординате.

2. Константы ионизации органических кислот фосфора в водном растворе и в спирто-водных смесях хорошо удовлетворяют уравнению Гамметта, при значениях σ, специально вычисленных для соединений фосфора общей формулы , где A и B — любые алифатические или ароматические заместители, а X — кислород или сера.

3. На основании отклонений от линейной зависимости Гамметта констант ионизации кислот фосфора типа  вычислены константы таутомерного равновесия; найденные значения констант находятся в удовлетворительном согласии с константами, вычисленными ранее на основании применения уравнения Бренстеда.

4. На основании проведенного исследования можно сделать вывод, что отклонения от линейной зависимости Гамметта могут быть следствием таутомерии. Если константы ионизации таутомерных кислот хорошо удовлетворяют линейной зависимости Гамметта, то таутомерное равновесие в значительной степени смещено в сторону одной из форм. Если же константы таутомерного равновесия близки к единице (отличаются от нее на один-два порядка), то наблюдаются отклонения от линейной зависимости.

M. I. KABATSCHNIK; Prospekt Lenina 31, Moskau V—71, UdSSR.

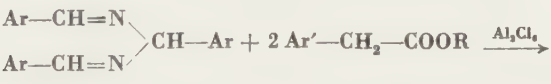
ÜBER DIE DARSTELLUNG VON ESTERN DER α,β-DIARYL-β-AMINOPROPIONSÄUREN AUS SCHIFFSCHEN BASEN BZW. HYDRAMIDEN MIT ESTERN VON ARYLESSIGSÄUREN IN GEGENWART VON WASSERFREIEM ALUMINIUMCHLORID

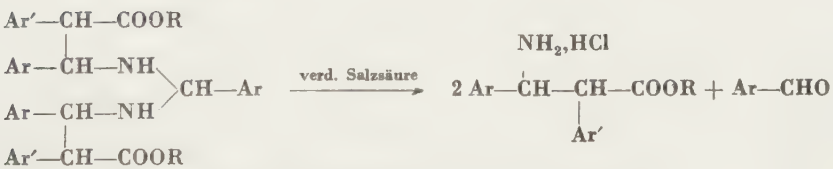
B. J. KURTEV und N. MOLLOV

(Chemisches Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia)

Eingegangen am 4. Juli 1958*

Seit 1950 wurden in Sofia eine Reihe verschiedener Darstellungsmethoden von α,β-Diaryl-β-aminopropionsäuren ausgearbeitet. Die Grundlage dieser Verfahren besteht in der Umsetzung von Natriumphenylacetat mit Schiffschen Basen bzw. Hydramiden [1—5]. Die Ester der Arylessigsäuren lagern sich in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid der Azomethindoppelbindung der Schiffschen Basen bzw. Hydramiden an, wobei Ester der α,β-Diaryl-β-aminopropionsäuren entstehen [6]. Wir möchten hier nur kurz die wichtigsten unserer Resultate überblicken und über einige weitere Ergebnisse berichten. Die Reaktion läßt sich durch folgende allgemeine Schemen formulieren :





R und R′ = Alkyl oder Aryl; Ar und Ar′ = Aryl

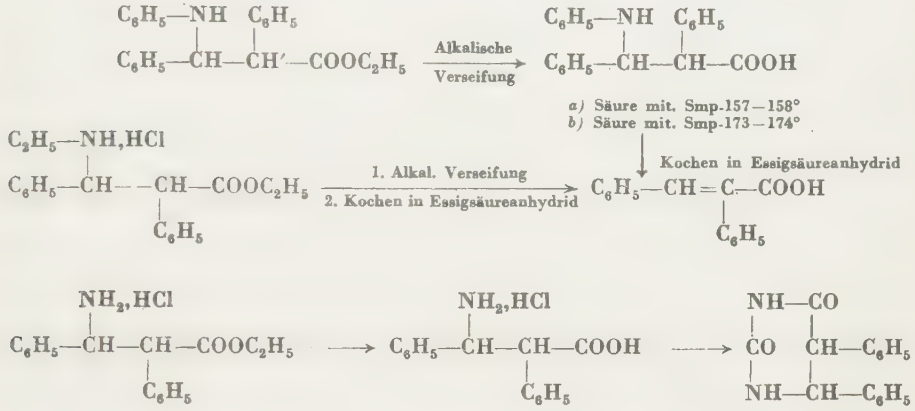
Man versetzt also ein Gemisch äquivalenter Mengen Azomethynverbindung und Arylacetat in etwas Benzol portionsweise unter energischem Schütteln mit 0,1—0,5 Mol grob verriebenem wasserfreiem Al_2Cl_6 pro ein Mol Arylacetat unter zeitweiser Kühlung, wo dann die Reaktion in etwa 10—15 Minuten abläuft. Mit Hydramiden bzw. Benzilidenäthylamin als Ausgangsstoff erhöht sich die Ausbeute an β-Aminoester, wenn das Reak-

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 15. Mai 1958.

tionsgemisch anschließend zwei Stunden bis auf 70—75° erwärmt wird. Das Reaktionsgemisch wird in allen Fällen nach Abschluß der Reaktion mit Salzsäure (1 : 3) angesäuert, nach einigen Stunden die feste Substanz filtriert, und — nach Waschen mit Benzin oder Äther — aus einem geeigneten Lösungsmittel umkristallisiert. Rein aromatische Schiffsche Basen liefern auf diese Weise freie Ester der β-Aminopropionsäure; Hydramide oder die Schiffschen Basen eines Alkylamins ergeben die entsprechenden Chlorhydrate. Wir haben in dieser Weise folgende α,β-Diaryl-β-aminoprionsäure als Ester bzw. Chlorhydrate synthetisiert:

$Ar-\underset{\displaystyle R'-NH}{CH}-\underset{\displaystyle Ar'}{CH}-COOR$				Ausbeute %	
Ar	Ar'	R'	R		
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	CH_3	52	
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	70	
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$CH_2—CH_2—Cl$	56	
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	n-C_4H_9	45	
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	$CH_2—C_6H_5$	52	
C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	C_6H_5	47	
C_6H_5	C_6H_5	o-$CH_3—C_6H_4$	C_2H_5	28	
C_6H_5	C_6H_5	p-$CH_3—C_6H_4$	C_2H_5	45	
C_6H_5	C_6H_5	β-$C_{10}H_7$	C_2H_5	53	
β-$C_{10}H_7$	C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	65	
C_6H_5	p-$CH_3—C_6H_4$	C_6H_5	C_2H_5	12	
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	C_2H_5	55—60	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5	21	Chlorhydrate
β-$C_{10}H_7$	C_6H_5	CH_3	C_2H_5	40	Chlorhydrate
β-$C_{10}H_7$	C_6H_5	C_2H_5	C_2H_5	18	Chlorhydrate
β-$C_{10}H_7$	p-$CH_3—C_6H_4$	CH_3	C_2H_5	20	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	CH_3	$CH_2—C_6H_5$	40	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	H	CH_3	28	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	H	C_2H_5	56	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	H	$CH_2—CH_2—Cl$	32	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	H	n-C_4H_9	47	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	H	$CH_2—C_6H_5$	20	Chlorhydrate
C_6H_5	C_6H_5	H	C_6H_5	48	Chlorhydrate
p-$CH_3—C_6H_4$	C_6H_5	H	C_2H_5	32	Chlorhydrate
p-$CH_3—OC_6H_4$	C_6H_5	H	C_2H_5	30	Chlorhydrate
C_6H_5	p-$CH_3—C_6H_4$	H	C_2H_5	12	Chlorhydrate
$C_6H_5—\underset{\displaystyle NH_2,\ HCl}{CH}—CH(COOC_2H_5)_2$				60	Chlorhydrate

Die Struktur der erhaltenen Ester der β-Aminopropionsäuren wurde durch eine Reihe von Umsetzungen sichergestellt, wie z. B. durch Umwandlung zu trans-α-Phenylzimtsäure [8], Chlorhydrat der α,β-Diphenyl-β-aminopropionsäure [7, 2] und 5,6-Diphenyldihydrouracyl [7, 2] usw.



Rein aromatische Schiffsche Basen zeigten, daß diese Reaktion umkehrbar ist: das Gleichgewicht ist stark konzentrationsabhängig. In Abwesenheit von Lösungsmitteln ergeben Benzalanilin und Äthylphenylacetat in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid den Äthylester der α,β-Diphenyl-β-anilinopropionsäure in etwa 70proz. Ausbeute, während in 5 ml Benzol pro je 0,01 Mol der Ausgangstoffe schon kein β-Anilinoester aus dem Reaktionsgemisch isoliert werden konnte. Behandelt man eine verdünnte Benzollösung vom Äthylester der α,β-Diphenyl-β-anilinopropionsäure mit wasserfreiem Aluminiumchlorid, so fällt der Aluminiumchloridkomplex des Benzalanilins aus der Lösung, ein Zeichen, daß der β-Anilinoester in die Komponenten zerfällt. Stark basische Ester der β-Amino- und β-(N-Alkylamino)-propionsäuren erleiden unter den angegebenen Reaktionsbedingungen keine ähnliche Spaltung.

Bei rein aromatischen Schiffschen Basen wirkt das wasserfreie Aluminiumchlorid beinahe wie ein typischer Katalysator, seine Menge kann von 0,1—0,5 Mol je Mol Schiffsche Base bzw. Äthylphenylacetat variiert werden, ohne wesentlichen Einfluß auf die Ausbeute an den Estern der β-(N-Arylamino)-propionsäure. Bei Hydramiden oder Schiffschen Basen der Alkylaminen führt das Heruntersetzen der Menge des wasserfreien Aluminiumchlorids unterhalb 0,5 Mol je Mol Arylacetat zu einer wesentlichen Verminderung der Ausbeute an dem β-Aminoester. Offensichtlich entziehen diese stark basischen β-Aminoester einen Teil des wasserfreien Aluminiumchlorids der Katalyse:

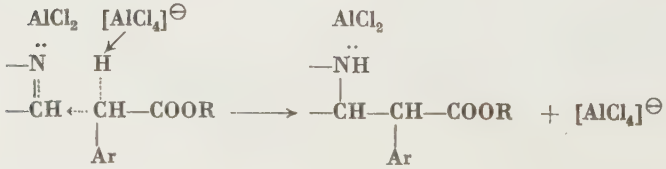
Die Reaktion ist zweifellos als eine von Lewis-Säuren katalysierte Aldolkondensation zu betrachten. Der Mechanismus der Reaktionen dieses Typs (wie auch die Malonesteranlagerung an die Komplexverbindung des Benzalanilins mit Borfluorid) ist in seinen Grundzügen von HAUSER und BRESLOV [10] geklärt worden. Wir versuchten auch einige Komplexverbindungen des wasserfreien Aluminiumchlorids mit den Ausgangsstoffen, wie mit den entstehenden β-Aminoestern, darzustellen. Zu diesem Zweck vermischten wir ätherische Lösungen von wasserfreiem Aluminiumchlorid mit ätherischen Lösungen der N-Basen (ein Mol Aluminiumchlorid, nach der Formel $AlCl_3$ berechnet, je ein Äquivalent der N-Base). Unter diesen Bedingungen ergaben Benzalanilin, Benzalmethylamin und die Äthylester der β-Amino- und β-(N-Methylamino)-α,β-diphenylpropionsäuren kristalline Niederschläge, die abfiltriert, mit Äther gewaschen und im Vakuumexsikkator getrocknet wurden. Diese Stoffe zerfallen über 200° ohne zu schmelzen. Bisher haben wir nur den Stickstoffgehalt dieser Verbindungen bestimmt — die Angaben stimmten mit den für Verbindungen aus einem Mol N-Base und einem Mol dimerem Aluminiumchlorid berechneten überein. Vielleicht haben diese Verbindungen die Struktur $[-CH=N:AlCl_2]^{\oplus}\,[AlCl_4]^{\ominus}$. (Vgl. mit der von KORSCHAK und LEBEDEW [9] angenommenen Struktur der Komplexe aus wasserfreiem Aluminiumchlorid und Äthyläther.) Das Hydrobenzamid ergab mit wasserfreiem Aluminiumchlorid ein in Äther unlösliches, nichtkristallisierendes, ölartiges Produkt.

Das wasserfreie Aluminiumchlorid ist in Äthylphenylacetat unter beträchtlicher Wärmeentwicklung leicht löslich. Wird dieser Lösung etwas Benzin hinzugefügt, so bilden sich zwei Schichten, wobei das Aluminiumchlorid in der unteren Schicht bleibt. Das Isolieren einer kristallinen Komplexverbindung gelang uns nicht.

Die Komplexverbindung des Benzalanilins mit wasserfreiem Aluminiumchlorid reagiert mit Äthylphenylacetat und ergibt den Äthylester der α,β-Diphenyl-β-anilinopropionsäure in guter Ausbeute. Hinzufügen des Benzalanilins zu einer Lösung von wasserfreiem Aluminiumchlorid in Äthylphenylacetat führt zu gleichem Ergebnis.

Der Mechanismus dieser Reaktion läßt sich also folgend formulieren:

$$[-CH=\overset{\curvearrowright}{N}:AlCl_2]^{\oplus}\,[AlCl_4]^{\ominus} + Ar{-}CH_2{-}COOR \longrightarrow$$



In Einklang mit der Auffassung von HAUSER und BRESLOV [10] und mit der beobachteten Löslichkeit des wasserfreien Aluminiumchlorids in Äthylphenylacetat, nehmen wir an, daß die Abspaltung des Protons aus der Methylengruppe des Esters durch das komplexgebundene Aluminiumchlorid erleichtert wird.

Wasserfreies Aluminiumchlorid katalysiert übrigens auch die Anlagerung des Malonesters an die Azomethindoppelbindung des Benzhydramids. Das Reaktionsgemisch ergibt beim Behandeln mit verdünnter Salzsäure (15 Minuten nach Vermischung der Ausgangsstoffe) das Chlorhydrat des Diäthylesters der β-Phenyl-β-aminoisobernsteinsäure in 60proz. Ausbeute. In Zusammenarbeit mit M. PANAJOTOWA ließ es sich feststellen, daß diese Reaktion auch ohne Katalysator verläuft, jedoch entsprechend langsamer (unveröff. Daten). Das Chlorhydrat des Diäthylesters der β-Phenyl-β-aminoisobernsteinsäure wurde zum ersten Mal von RODIONOV und FEDOROVA [11] in 19proz. Ausbeute durch Erwärmen eines Gemisches von Benzaldehyd, Malonester und alkoholischem Ammoniak erhalten. Die analoge Reaktion mit Äthylacetat konnte dagegen nicht verwirklicht werden, entsprechend der Behauptung von HAUSER und BRESLOV [10], nachdem bei Aldolkondensationen die Lewissäuren vorwiegend den elektronenakzeptorischen (kationoiden) Reagenten (in unserem Falle also die Azomethinverbindungen) aktivieren.

In der Reaktion werden zwei Kohlenstoffatome asymmetrisch. Einige erhaltene β-Aminoester ergeben daher je zwei freie β-Aminosäuren (Razemate), z. B. der Äthylester der α,β-Diphenyl-β-anilinopropionsäure eine β-Anilinosäure vom Schmp. 157 — 158° und eine mit Schmp. 173—174°. Bei der Veresterung durch Erwärmen ihrer Kalisalze mit Äthylbromid, ergab die hochschmelzende Form den Ausgangs-β-Anilinoester, die niederschmelzende ein Isomer, das mit dem bereits von SPASSOV, ROBEV und B. PANAJOTOWA [12] beschriebenen Ester identisch ist.

Die Untersuchung der Konfiguration und der Konformation dieser Verbindungen ist im Gang.

ZUSAMMENFASSUNG

In Anwesenheit von wasserfreiem Aluminiumchlorid reagieren die Ester der einzelnen Arylessigsäuren mit Schiffschen Basen bzw. Hydramiden nach dem Typ der Aldolpolymerisation. Die freien Ester bzw. die Hydrochloride der Ester der entsprechenden β-Aminosäuren können durch Behandlung des Reaktionsgemisches mit Salzsäure mit einer Ausbeute von 12—60% isoliert werden.

Wurde diese Reaktion mit rein aromatischen Schiffschen Basen durchgeführt, so erwies sie sich als reversibel. Das wasserfreie Aluminiumchlorid bildet mit den als Ausgangsstoff verwendeten Azomethinverbindungen wie auch mit den herstellbaren β-Aminoestern Komplexverbindungen, mit der wahrscheinlichen Zusammensetzung: 1 Mol Al_2Cl_6 auf je 1 Mol Stickstoffbase. Die Addition des Malonesters zu den azomethinischen Doppelbindungen des Benzhydramids wird durch wasserfreies Aluminiumchlorid ebenfalls katalysiert.

LITERATUR

1. B. Kurtev, S. Robev: Compt. Rend. de l'Acad. Bulg. d. Sciences **4**, No. 2, 37. (1951).
2. D. Ivanov, N. Marekov: Compt. Rend. de l'Acad. Bulg. d. Sciences **5**, No. 2, 21. (1952); N. Marekov: ibid. **6**, No. 3, 29 (1952).
3. A. Spassov, S. Robev: Acad. Bulg. d. Sciences, Bull. de l'Inst. Chem. **2**, 37, 53 (1953).
4. Chr. Ivanov: Compt. Rend. de l'Acad. USSR **109**, 537 (1956).
5. N. Marekov, G. Vasilev, V. Alexieva: Compt. Rend. de l'Acad. Bulg. d. Sciences **10**, No. 3, 217 (1957).
6. B. Kurtev, N. Mollov: Compt. Rend. de l'Acad. USSR **101**, 1069 (1955); **102**, 287 (1955); **106**, 482 (1956); Acad. Bulg. d. Sciences, Bull. de l'Inst. Chem. **4**, 411 (1956); N. Mollov, M. Miteva: Compt. Rend. de l'Acad. Bulg. d. Sciences **9**, No. 1, 25 (1956); N. Mollov, N. Spasovska: ibid. **9**, No. 4, 45 (1956).
7. Th. Posner: Ann. **389**, 92 (1912).
8. Stoermer, Voht: Ann. **409**, 39 (1915).
9. W. Korschak, N. Lebedew: Compt. Rend. de l'Acad. USSR **57**, 263 (1947).
10. Ch. Hauser, D. Breslov: J. Am. Chem. Soc. **62**, 2389 (1940).
11. W. M. Rodionov, A. M. Fedorowa: Ber. **60**, 804 (1927).
12. A. Spasov, S. Robev, B. Panajotova: Annuaire de l'Univ. d. Sofia, Chimie **49**, 113 (1956).

PRODUCTION OF THE ESTERS OF α,β-DIARYL-β-AMINOPROPIONIC ACIDS FROM SCHIFF BASES OR FROM HYDRAMIDES AND HYDRAMIDE ETHERS OF ARYLACETIC ACIDS IN THE PRESENCE OF ANHYDROUS ALUMINIUM CHLORIDE

B. J. KURTEV and N. MOLLOV

(Institute for Chemistry of the Bulgarian Academy of Sciences, Sofia)

Summary

Esters of arylacetic acid react in the presence of anhydrous aluminium chloride with Schiff bases or hydramides according to the type of aldol polymerization. The free esters or the hydrochlorides of esters of β-aminoacids are then isolated in yields of 12—60%, by treating the reaction mixture with hydrochloric acid.

On applying this reaction to purely aromatic Schiff bases, it proved to be reversible. Anhydrous aluminium chloride forms with the azomethine compounds serving as initial substances and with the β-aminoesters which can be prepared, complex compounds of the probable composition: 1 mole of Al_2Cl_6 to each mole of nitrogen base. The addition of malonic ester to the azomethinic double bonds of benzhydramide is also catalyzed by anhydrous aluminium chloride.

О ПОЛУЧЕНИИ ЭФИРОВ α,β-ДИАРИЛ-β-АМИНОПРОПИОНОВЫХ КИСЛОТ ИЗ ОСНОВАНИЙ ШИФФА ИЛИ ГИДРАМИДОВ И ЭФИРОВ АРИЛУКСУСНЫХ КИСЛОТ В ПРИСУТСТВИИ БЕЗВОДНОГО ХЛОРИСТОГО АЛЮМИНИЯ

Б. Й. КУРТЕВ и Н. МОЛЛОВ

(Химический институт Болгарской Академии Наук, София)

Резюме

В присутствии безводного хлористого алюминия эфиры некоторых арилуксусных кислот реагируют с основаниями Шиффа или гидрамидами по типу альдольной полимеризации. Обработкой реакционной смеси соляной кислотой изолируют свободные эфиры или их хлоргидраты соответствующих β-аминокислот с выходами от 12 до 60% от теоретических.

Примененая к чисто ароматическим основаниям Шиффа, эта реакция является обратимой. Безводный хлористый алюминий образует с исходными азометиновыми соединениями, а также и с получаемыми β-аминоэфирами комплексные соединения с вероятным составом один моль азотистого основания на мол Al_2Cl_6. Безводный хлористый алюминий катализирует и присоединение малонового эфира к азометиновым двойным связям безгидрамида.

Doz. Bogdan J. KURTEV
N. MOLLOV
Sofia, Bulgaria.

CHEMISCHE SYNTHESE VON OLIGO- BZW. POLYSACCHARIDEN*

F. MICHEEL und W. GRESSER

(Organisch-chemisches Institut der Wilhelms-Universität, Münster, Westf.)

Kurzfassung

Es wird von den Verfassern ein neues Verfahren beschrieben, mit dessen Hilfe man die Synthese von höheren Oligosacchariden bzw. Polysacchariden unter äußerst milden Umständen durchführen kann. Die Ausführung der Operationen wird durch das Beispiel der D-Glykose vorgestellt. Das Verfahren beruht prinzipiell auf der Beobachtung, daß Mono-, Di- bzw. Oligosaccharide in Dimethylsulfoxyd gut löslich sind. Benützt man daher statt Wasser Dimethylsulfoxyd als Lösungsmittel, so findet die Glykosidbildung zwischen den Hexosemolekülen infolge Wasserstoffionenkatalyse schon bei Zimmertemperatur statt. Auf diese Weise entsteht dann ein polymer-homologes Gemisch von niedrigeren und höheren Polysacchariden. Die mit Ultrazentrifuge durchgeführten Versuche bewiesen die Anwesenheit von wirklichen Polysacchariden. Das Verhältnis an Polysacchariden kann durch Zugabe von wasserentziehenden Reagenzien erhöht werden.

* Vorgetragen von F. MICHEEL auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 12. Mai 1958. Der ausführliche Text erschien in Chem. Ber. **91**, 1214—1216 (1958).

UNTERSUCHUNGEN ÜBER DEN MECHANISMUS EINIGER SUBSTITUTIONSREAKTIONEN MIT MARKIERTEN ATOMEN

O. A. Reutow

(Chemische Fakultät der Lomonosow-Universität, Moskau)

Eingegangen am 4. Juni 1958*

Wir haben in letzter Zeit den Mechanismus einiger elektrophilen und homolytischen Substitutionsreaktionen am Kohlenstoffatom von quecksilberorganischen Verbindungen mit Hilfe der Atommarkierung studiert [1—6]. Im Besonderen haben wir folgende Isotopaustauschreaktionen systematisch untersucht:

$$R—Hg—R + Hg^* \rightleftharpoons R—Hg^*—R + Hg$$
$$R—Hg—X + Hg^* \rightleftharpoons R—Hg^*—X + Hg$$
$$R—Hg—X + Hg^*X_2 \rightleftharpoons R—Hg^*—X + HgX_2$$

wo R = Ar, Alk oder Cl—CH = CH; X = Cl oder Br, Hg^* = das radioaktive Quecksilberisotop Hg^{203} ist. Diese Reaktionen sind, je nach dem Charakter der R-Gruppe, Substitutionsreaktionen am gesättigten oder olefinisch bzw. aromatisch gebundenen Kohlenstoff.

Die symmetrischen Quecksilberaromaten reagieren mit feinverteiltem metallischen Quecksilber äußerst leicht, mit einer im Wesentlichen von dem Charakter der Gruppe X abhängigen Geschwindigkeit, nach:

Der Isotopenaustausch erfolgt also in Abhängigkeit vom Charakter der Substituenten nach der Reihenfolge NO_2, Cl < H < CH_3 < OCH_3. Die etwa 10proz. Streuung der gemessenen Werte verhindert uns festzustellen, ob das p.p′-Dinitro- oder das p.p′-Dichlorderivat des Diphenylquecksilbers schneller mit metallischen Quecksilber Austausch erfährt.

Der Austausch erfolgt unter bereits sehr milden Bedingungen. Das Gleichgewicht zwischen in Benzol gelöstem Dianisylquecksilber (Molkonzentration: 0.05 pro Liter) und radioaktivem Quecksilber (0,87 Mol/Liter) stellt sich bei Raumtemperatur in etwa 16 Stdn. ein. (Ähnliche Austauschreaktionen

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 16. Mai 1958.

antimonorganischer Verbindungen [8], wie $Ar_3Sb + Sb^{124} \rightleftharpoons Ar_3Sb^{124} + Sb$, erfolgen erst oberhalb 160° mit wahrnehmbarer Geschwindigkeit.) Dies spricht entschieden gegen einen freiradikalischen

$$Ar_2Hg \rightleftharpoons 2\,Ar\cdot + \cdot Hg\cdot$$

$$2\,Ar\cdot + \cdot Hg^{*}\cdot \rightleftharpoons Ar_2Hg^{*}$$

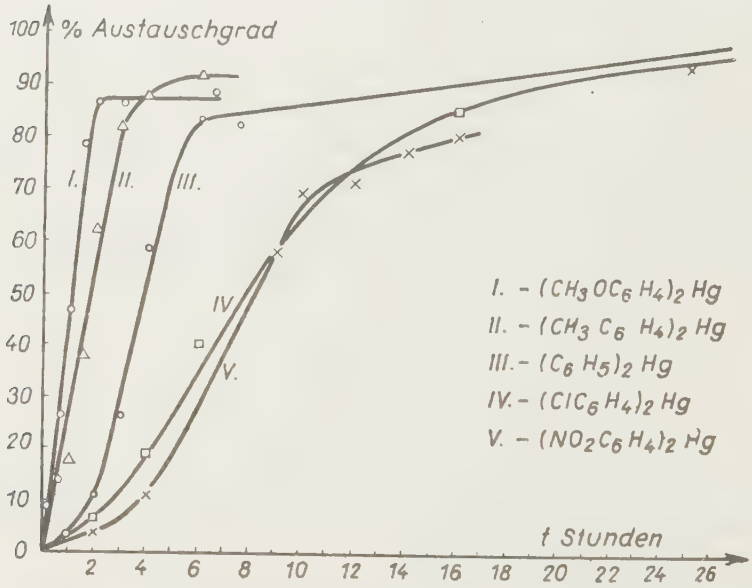
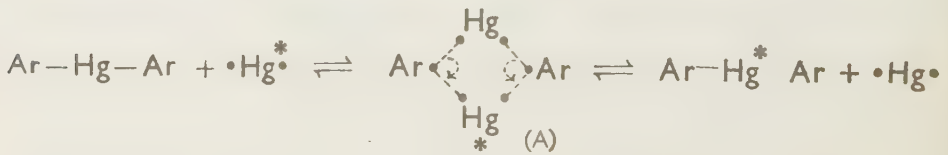


Abb. 1. Abhängigkeit der Geschwindigkeit des Isotopenaustausches von dem Charakter der Gruppe X, wo $X = OCH_3$ **(I)**, CH_3 **(II)**, H **(III)**, Cl **(IV)**, NO_2 **(V)**, unter gleichen Bedingungen (Molkonzentration 0,028 in Pyridin bei 50° ±0,1°; 50fache Grammäquivalentenüberschuß an Quecksilber; energische Rührung). Der Austauschgrad ist in prozentualem Verhältnis zu dem des Gleichgewichtzustandes (100%) angegeben

Mechanismus des Vorgangs, zumal ein solcher beim Isotopaustausch asymmetrischer Quecksilberaromaten vom Typ Ar—Hg—Ar′ nicht nur zu Ar—Hg*—Ar′, sondern auch zu Ar_2Hg^* und Ar'_2Hg^* führen müßte. Tatsächlich befindet sich in dem Gleichgewichtsgemisch nur die asymmetrische Verbindung, wie dies am Beispiel des Phenyl-p-nitrophenyl-quecksilbers besonders festgestellt wurde. Man wird also eher annehmen, daß die Austauschreaktion etwa folgenderweise, über einen Übergangszustand A, vor sich gehen dürfte:



wo der Substituent die Reaktionsgeschwindigkeit durch Bestimmung der Elektronendichte an dem mit dem Quecksilberatom unmittelbar verbundenen Kohlenstoffatom beeinflußt. Eine hohe Dichte an diesem Atom erleichtert das Zustandekommen des Zustandes *A* und beschleunigt somit den Austausch.

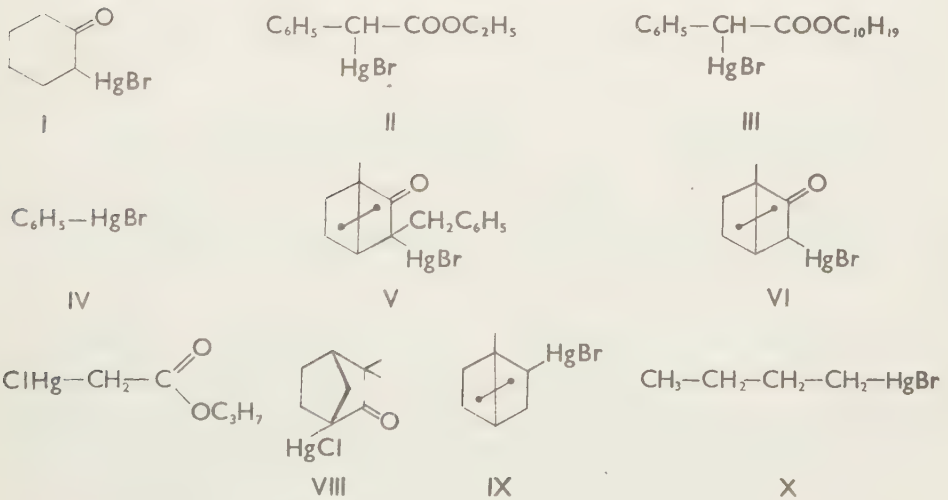
Ähnlich den Diarylmercuraten, sind die Arylmercurochloride dem Isotopaustausch mit radioaktivem metallischen Quecksilber nach

ebenfalls — ja sogar in etwas höherem Maße — zugänglich, wo elektronspendende X Substituenten die Reaktion wiederum beschleunigen, die elektronabziehenden dagegen verzögern. Ein über freie Radikale verlaufender Austauschmechanismus kann hier um so weniger angenommen werden, als Arylmercurichloride selbst in ultraviolettem Licht keine freie Radikale bilden.

Unter den aliphatischen und alicyclischen quecksilberorganischen Verbindungen reagieren nur die α-mercurierten Oxoverbindungen schon bei Raumtemperatur mit metallischem Quecksilber [9]. Einige solche Oxo-mercuriate sind in Tabelle I angeführt. Tabelle II zeigt die bei diesen beobachteten Umsatzwerte.

Tabelle I

Formeln der untersuchten quecksilberorganischen Salze



Die Austauschgeschwindigkeit des Oxo-mercuriats nimmt also in folgender Reihe ab : **I > II > III > IV > V > VI > VII > VIII**, wo die Geschwindigkeit auch von sterischen Faktoren abhängig ist. So setzt sich z. B. der 1-Menthylester der α-Brommercuriphenylessigsäure mit metallischem Queck-

silber langsamer um, als der Äthylester. Andererseits zeigt die Tatsache, daß α-Brommercuri*phenylessig*ester rascher reagiert als α-Chlormercuri*essig*ester,

$$C_6H_5—\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}—COOC_2H_5 \qquad C_6H_5—\underset{\displaystyle HgBr}{\underset{|}{CH}}—COOC_{10}H_{19} \qquad CH_2—\underset{\displaystyle HgCl}{\underset{|}{}}—COOC_3H_7$$

daß die Phenylgruppe ihre sterisch an sich ungünstige Wirkung auf die Reaktionsgeschwindigkeit durch ihre elektronische Aktivierungswirkung weitgehend kompensiert.

Tabelle II

Geschwindigkeit des Isotopaustausches mit überschüssigem radioaktiven Quecksilber in Molkonzentration 0,15 pro L. Austauschgrad (in %) nach t *Stunden*

Nr. der Versuche	Quecksilberorganische Verbindung	Austauschgrad in % nach Stunden												
		0,5	1,0	2,0	3,0	4,0	5,0	6,0	6,5	10,0	14	15	20	40
1	I	—	81	98	99									
2	II	16	51	83	91	98	100							
3	III	2	8	45	66	76	—	—	84	93				
4	IV	—	—	—	—	—	—	—	—	—	51			
5	V	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	39		
6	VI	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	17	
7	VII	—	—	—	—	0	—	—	—	—	—	—	0	
8	VIII	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
9	IX	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0	0
10	X	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0

Quecksilberüberschuß: bei Versuchen 1—3 etwa 66fach, bei den Versuchen 4—10 etwa 132fach (in Grammäquivalenten). Temperatur: 23° (bei Versuchen 1—8) bzw. 80° (bei Versuchen 9—10). Lösungsmittel: Benzol bzw. Aceton (im Versuch 4) oder Dioxan (Versuch 6).

Es bleibt zu bemerken, daß 1-Chlormercuricamphenilon (**VIII**) mit Quecksilber in 40 Stunden selbst bei 100° ebenso wenig reagiert wie das nichtketonische 2-Brommercuricamphan (**IX**) oder das n-Butylmercuribromid (**X**). Die auch bei zahlreichen anderen Umsetzungsreaktionen beobachtete, auffallend große Trägheit des Quecksilberatoms im 1-Chlormercuricamphenilon hat bisher noch keine befriedigende Erklärung gefunden.

Da bei der Untersuchung einiger Symmetrisierungsreaktionen der quecksilberorganischen Salze [10, 5] festgestellt wurde, daß das symmetrisierende Agens (KJ, NH_3) nicht das R—HgX, sondern viel eher das in dem System

$$2\ R—HgX \rightleftharpoons R—Hg—R + HgX_2$$

infolge der reversiblen Reaktion immer befindliche Halogenquecksilber angreift, so war man natürlich bestrebt zu ermitteln, ob ein Gleichgewicht solcher Art nicht auch in unserem Fall eine entscheidende Rolle spielt.

Man könnte sich nämlich den Mechanismus eines Isotopenaustausches auch folgenderweise vorstellen :

$$\text{(a)}\quad 2\ \text{R—HgX} \rightleftharpoons \text{R—Hg—R} + \text{HgX}_2$$

$$\text{(b)}\quad \text{HgX}_2 + \text{Hg}^* \rightleftharpoons \text{Hg}^*\text{X}_2 + \text{Hg}$$

$$\text{(c)}\quad \text{R—Hg—R} + \text{Hg}^* \rightleftharpoons \text{R—Hg}^*\text{X} + \text{R—HgX}$$

Einem solchen Schema widersprechen zwei Versuchsbefunde. Zunächst einmal reagieren die manche quecksilberorganischen Verbindungen mit metallischem Quecksilber leichter, als mit Halogenquecksilber, wie sich dies z. B. beim α-Brommercuriphenylessigsäure-äthylester und beim Benzylmercurichlorid festellen ließ. Dann waren in den von uns untersuchten Fällen auch nicht einmal Spuren von Monohalogenquecksilberbildung nach der Art $\text{Hg} + \text{HgX}_2 \rightarrow \text{Hg}_2\text{X}_2$ nachweisbar. Die Reaktion verläuft also auch in diesen Fällen bestimmt nicht über freie Radikale, wie sich dies besonders eindeutig beweisen ließ durch die Feststellung, daß das mit dem Quecksilberatom verbundene C—HgX Kohlenstoffatom in dem Isotopaustausch seine Konfiguration beibehält. Der Austausch verläuft daher vermutlich auch hier über einen Zwischenzustand folgender Art :

$$\text{R—HgX} + \text{Hg}^* \rightleftharpoons \text{R}\langle\begin{matrix}\text{Hg}\\ \text{Hg}^*\end{matrix}\rangle\text{X} \rightleftharpoons \text{R—Hg}^*\text{X} + \text{Hg}$$

Die der C—HgX Bindung benachbart eine Carbonylgruppe besitzenden quecksilberorganischen Verbindungen reagieren mit durch Hg^{203} markiertem Halogenquecksilber — mit Ausnahme des 1-Chlormercuriocamphenilons — äußerst leicht nach dem Schema :

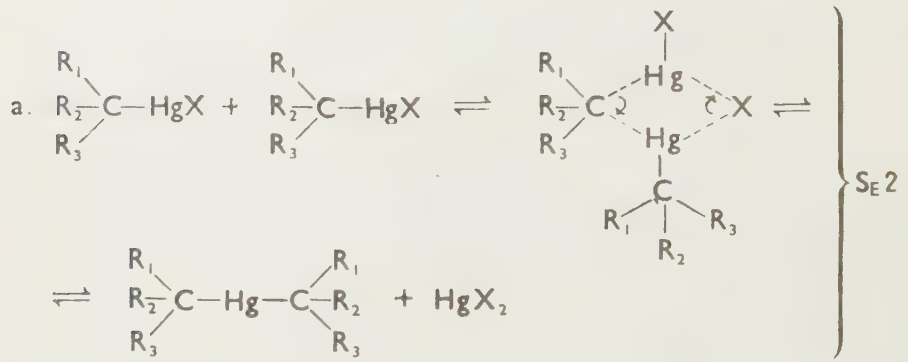
$$\text{R—HgX} + \text{Hg}^*\text{X}_2 \rightleftharpoons \text{R—Hg}^*\text{Cl} + \text{HgX}_2$$

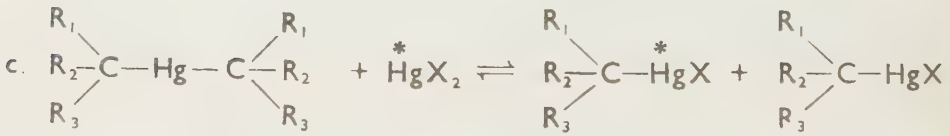
Hier konnten wir die folgende Reihe der Reaktionsgeschwindigkeiten feststellen : **I** > **V** > **II** > α-Brommercuriphenylessigsäure-1-menthylester > 3-Brommercuricampher > **VIII**, **IX**, **X**. Es zeigt sich also kein wesentlicher Unterschied zwischen den verhältnismäßigen Reaktionsfähigkeiten dem metallischen und dem halogeniertem Quecksilber gegenüber.

Die Kinetik des Isotopaustausches mit Halogenquecksilber wurde an der Reaktion des α-Brommercuriphenylessigsäure-äthylesters und Quecksilberbromids in 70proz. wäßrigem Dioxan untersucht :

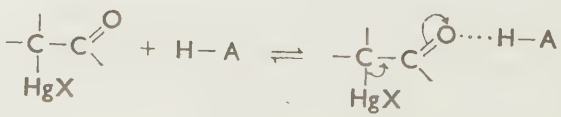
$$\text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(HgBr)—COOC}_2\text{H}_5 + \text{Hg}^*\text{Br}_2 \rightleftharpoons \text{C}_6\text{H}_5\text{—CH(Hg}^*\text{Br)—COOC}_2\text{H}_5 + \text{HgBr}_2$$

Die Reaktion ist, bezüglich der Geschwindigkeitsabhängigkeit von der Konzentration der quecksilberorganischen Verbindung, zweiter Ordnung, auf das Quecksilberbromid bezogen, von nullter Ordnung, d. h. bimolekular im Charakter. Ihren Verlauf könnte man sich also etwa folgend vorstellen :



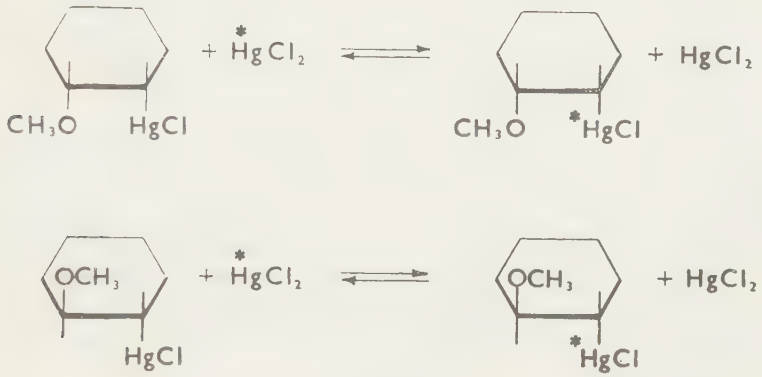


Der Isotopaustausch der quecksilberorganischen Verbindungen mit Halogenquecksilber wird von Basen beschleunigt. Das Isotopgleichgewicht zwischen Benzylmercuribromid und Hg^*Br_2 stellt sich in mit 20% Diäthylamin versetzten Toluol (bei 0,028 Mol/L-Konzentration der reagierenden Stoffe) bei 98,4° bereits innerhalb 3 Stdn. ein, während ohne Basenzusatz ein Gleichgewicht nicht in absehbarer Zeit zu erreichen ist. Ähnlich wirkt auch Pyridin. Die Basenwirkung besteht in der Lockerung der C—Hg Bindung. Bei den α-Oxomercuriaten erwirken auch Säuren eine ähnliche Beschleunigung durch Lockerung der C—Hg Bindung infolge Protonbesetzung des Carbonyl-Sauerstoffs :



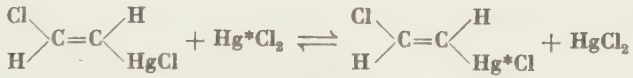
Daß der Isotopaustausch — ebenso wie auch andere elektrophile Substitutionsreaktionen [3, 5, 12] — die Konfiguration des an Quecksilberatom

gebundenen Kohlenstoffatoms nicht verändert, konnte in der Reaktion cis- und trans-isomerer 2-Methoxy-cyclohexylmercurichloride mit Hg^*Cl_2 gezeigt werden.



Der Austausch an einem olefinischen Kohlenstoffatom wurde am Beispiel des Isotopaustausches der Vinylmercurihalogene untersucht.

Nach einer von NESMEJANOV und BORISSOV [14] mit Hilfe der indirekten Methode »der geraden und ungeraden Cyclen« ermittelten Regel erfolgen elektrophile und homolytische Umsetzungen an dem olefinischen Kohlenstoff ohne Konfigurationsänderung. Die Isotopaustauschmethode ermöglicht dies auch direkt zu beweisen. Das Isotopgleichgewicht zwischen einem trans- oder cis-β-Chlorvinyl-mercuriochlorid und radioaktivem (mit Hg^{203} markiertem) Sublimat stellt sich bei Raumtemperatur in Acetonlösung binnen 5 Minuten ein, ohne jegliche Konfigurationsänderung der Chlorvinylgruppe:

1) 

2) Dgl. für das cis-konfigurierte Äthylenderivat.

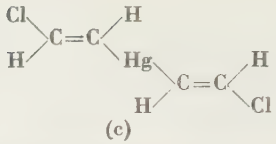
Die beiden raumisomeren β-Chlorvinylmercurichloride (a, b) und bis-Chlorvinylquecksilberverbindungen (c, d) zeigten gleiche Konfigurationsbeständigkeit auch in der Umsetzung mit radioaktivem metallischen Quecksilber:

3)

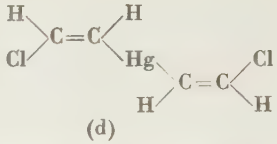
(a)

4)

(b)



(c)



(d)

Hier kommt es allerdings auch zu einer zur Bildung von Kalomel und Acetylen führenden Nebenreaktion,

$$ClHC{=}CH{-}HgCl + Hg \longrightarrow HC{\equiv}CH + Hg_2Cl_2$$

als Folge der zweiartigen Reaktionsfähigkeit β-Chlorvinylmetallorganischen Verbindungen.

Der Isotopaustausch des bis—trans- und des bis—cis-β-Chlorvinylquecksilbers mit radioaktivem metallischen Quecksilber beweist direkt, daß das Quecksilberatom mit einem anderen Atom ohne Konfigurationsänderung des Kohlenstoffs ersetzt werden kann. Das Ergebnis der Reaktionen 1—4 bedarf jedoch einer Bemerkung.

Die Symmetrisierung des α-Brommercuriphenylessigesters durch Ammoniak verläuft — wie schon früher festgestellt [5] — in zwei Stufen :

$$\text{a)}\quad 2\ R{-}HgX \rightleftharpoons R_2Hg + HgX_2$$

$$\text{b)}\quad HgX_2 + 2\ NH_3 \rightleftharpoons Hg(NH_3)_2X_2$$

Wenn in den Reaktionen 1—4 Gleichgewichte von Typ $2\ ClHC{=}CH{-}HgCl \rightleftharpoons (ClHC{=}CH)_2Hg + HgCl_2$ eine Rolle spielen sollten, so müßte sich auch das hier entstehende bis- (Chlorvinyl)-quecksilber und Sublimat mit Hg* bzw. Hg^*Cl_2 umsetzen, wo dann die beobachtete Konfigurationsstabilität des Chlorvinylmercuriats das Ergebnis mehrerer Umsetzungen sein würde. Es konnte jedoch festgestellt werden, daß in dem Reaktionsgemisch bis-(Chlorvinyl)-quecksilber nicht entsteht. Ja selbst in den Reaktionen 3 und 4 nicht, wo das überschüssige metallische Quecksilber das Sublimat leicht in Kalomel hätte verwandeln und damit das Gleichgewicht (a) nach rechts verschieben können, unter Bildung immerhin wahrnehmbarer Mengen des symmetrischen Mercuriats. Die Reaktionen 1—4 erfolgen also nicht von einem Gleichgewichtszustand (a) heraus. Die Chlorvinylmercurichloride scheinen vielmehr unmittelbar mit dem Hg* bzw. Hg^*Cl_2 zu reagieren.[1] Die elektrophilen und homolytischen Umsetzungen des olefinischen Kohlenstoffatoms verändern somit auch in direkt nachweisbarer Weise die Konfiguration des Atoms nicht.

[1] Die Annahme [15], daß Aryl- und Alkylmercurihalogenide stets von dem Gleichgewichtszustand

$$2\ R{-}HgX \rightleftharpoons R_2Hg + HgX_2$$

$$R_2Hg + Hg^*X_2 \rightleftharpoons R{-}Hg^*X + R{-}HgX$$

heraus den Isotopaustausch eingehen, erscheint somit als zumindest wenig wahrscheinlich.

Die Reaktion der symmetrischen oder asymmetrischen Chlorvinylmercuriate mit metallischem Quecksilber verläuft also anscheinend nach demselben Typ wie die der Quecksilberaromaten und der α-Oxomercuriaten, d. h. homolytisch, aber ohne Auftritt von freiradikalischen Zwischenprodukten.

ZUSAMMENFASSUNG

Isotopaustauschreaktionen symmetrischer quecksilberorganischer Verbindungen des Typs R_2Hg bzw. RHgX mit radioaktivem metallischem Quecksilber Hg^{203} (homolytische Substitution), sowie solche der Salze RHgX mit $Hg^{203}X_2$ (elektrophile Substitution) wurden untersucht.

Der Einfluß strukturellen Faktoren sowie der Reaktionsbedingungen und die Stereochemie der erörterten Reaktionen konnten weitgehend geklärt werden.

Die Reaktionsmechanismen werden diskutiert.

LITERATUR

1. O. A. Reutov, M. I. Besprozvanny: Докл. Акад. Наук. СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **80,** 765 (1951).
2. O. A. Reutow, A. N. Nesmejanow: Изв. Акад. Наук. СССР, отд. хим. наук (Nachrichten Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.), **1953,** 655.
3. A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow, S. S. Poddubnaja: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **88,** 483 (1953); Изв. Акад. Наук СССР, отд. хим. наук (Nachr. Akad. Wiss. UdSSR, Abt. chem. Wiss.), **1953,** 649; **1953,** 853.
4. O. A. Reutow, Lu Czinj-tschschy: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **110,** 575 (1956).
5. O. A. Reutow, I. P. Beleczkaja, R. E. Mardalejschwili: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **116,** 617 (1957).
6. O. A. Reutow: Angew. Chem. 688 (1957).
7. O. A. Reutow, G. M. Ostaptschuk: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **117,** 826 (1957).
8. O. A. Reutow, O. A. Pticzyna, T. P. Karpow, T. A. Smolina: Докл. высшей школы (Ber. d. Hochschule), No. I, 115 (1958).
9. O. A. Reutow, U. Jan-Czej: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **117,** 1003 (1957).
10. F. C. Whitmore, R. I. Sobatzki: J. Amer. Chem. Soc. 1128 (1933).
11. O. A. Reutow, T. A. Smolina, U. Jan-Czej, Ju. N. Bubnow: Докл. высшей школы (Ber. d. Hochschule), No. 2, 1958.
12. S. Winstein, T. Traylor, C. Garner: J. Amer. Chem. Soc. **77,** 3741 (1955).
13. A. N. Nesmejanow, O. A. Reutow, P. Knolj: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **118,** 99 (1958).
14. A. N. Nesmejanow, A. E. Borisow: Докл. Акад. Наук СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **60,** 67 (1948);
A. N. Nesmejanow: Hauptjahrestagung 1954 (Tagungsber. Chem. Ges. DDR) (Akademie-Verlag, Berlin) 1955. S. 34;
A. N. Nesmejanow, A. E. Borissow: Tetrahedron 1 (1957).
15. V. D. Nefedow, E. N. Sinotowa: S. 110—113 ihrer Arbeit über Radiochemie (russisch). Изв. Ленингр. Унив. (Nachr. Leningr. Univ.), 1955.

INVESTIGATIONS ON THE MECHANISM OF SOME SUBSTITUTION REACTIONS, WITH THE USE OF TRACER ATOMS

O. A. REUTOV

(Department of Organic Chemistry, Lomonosov University, Moscow)

Summary

The isotope exchange reactions of symmetrical mercury organic compounds of the type R_2Hg and of mercury organic salts of the type RHgX with radioactive metallic mercury Hg^{203} (homolytic substitution reactions), further the isotope exchange reaction of mercury organic salts of the type RHgX with $Hg^{203}X_2$ (electrophil substitution reactions on the C atom) were subjected to a study in detail.

The effect of structural factors and of conditions of reaction were investigated. An interpretation is presented for the stereochemistry of the mentioned homolytic and heterolytic isotope exchange reactions on the saturated and olefinic C atom.

The reaction mechanisms are discussed.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЗМА НЕКОТОРЫХ РЕАКЦИЙ ЗАМЕЩЕНИЯ, С ПОМОЩЬЮ МЕЧЕНЫХ АТОМОВ

О. А. РЕУТОВ

(Химический факультет Университета им. Ломоносова, Москва)

Резюме

Автор изучал реакции изотопного обмена симметричных ртутноорганических соединений типа R_2Hg и ртутноорганических солей типа RHgX с радиоактивной металлической ртутью Hg^{203} (гомолитические реакции замещения), а также реакции изотопного обмена ртутноорганических солей типа RHgX с $Hg^{203}X_2$ (электрофильные реакции замещения у углеродного атома).

Автор изучал далее влияние структурных факторов и условий реакции, а также изучил стереохимию указанных гомолитических и гетеролитических реакций изотопного обмена у углеродного атома соединений предельного и олефинового ряда.

Обсуждены механизмы реакций.

Prof. O. A. Reutow, Ul. Gorskowo 19, Kw. 72, Moskau K-104, UdSSR.

NEUE UNTERSUCHUNGEN ZUR SYNTHESE CYCLISCHER PEPTIDE [1]

M. Rothe

(Institut für Organische Chemie der Universität Halle, Halle/Saale)

Eingegangen am 1. Juli 1958*

Nach der Auffindung verschiedener Naturstoffe mit der Struktur von ringförmigen Peptiden haben seit einigen Jahren Versuche zur Darstellung solcher Substanzen eingesetzt und kürzlich bereits zur Synthese des kompliziert gebauten Antibiotikums Gramicidin S durch Schwyzer [2] geführt. Trotzdem sind bisher keine systematischen Syntheseversuche bekannt geworden, was auf die schwere Zugänglichkeit und Charakterisierbarkeit dieser Substanzen zurückgeführt werden muß — keine Endgruppen, kein definierter Schmelzpunkt, chemische Indifferenz gegenüber vielen Reagentien usw. Das erste kristallisierte Cyclopeptid erhielt Brockmann [3] in geringer Menge bei der Kondensation von Glycyl-alanyl-phenylalanin-methylester. Auch bei der Reaktion von Glycin-N-carbonanhydrid mit Lithiumsalzen [4] bilden sich nur äußerst schwierig zu trennende Gemische polymerhomologer Ringe. Allgemein anwendbare Methoden zur Cyclisierung benötigen viel energiereichere Peptidderivate als Ausgangsprodukte, die möglichst ohne Nebenreaktion zur Amidverknüpfung führen. Zu diesem Zweck hat man bisher Peptidazide [5] oder aber aktive Ester [6] verwendet.

Auf Grund der eingangs erwähnten Schwierigkeiten bei der Identifizierung der Cyclisierungsprodukte haben wir damit begonnen, systematisch geeignet erscheinende Methoden zur Peptidverknüpfung auf unsubstituierte Peptide bzw. Derivate mit freier Aminogruppe unter Anwendung hoher Verdünnung zu übertragen. Die Eignung der betreffenden Reaktionen für den Ringschluß haben wir dabei an Hand der Synthese eines 1. gut zugänglichen und 2. gut charakterisierbaren Ringpeptids geprüft, und zwar des 14-gliedrigen cyclischen Dipeptids der ε-Aminocapronsäure [7], da die bisher bekannten Ringpeptide aus α-Aminosäuren den beiden genannten Forderungen, wie erwähnt, keineswegs genügen. Das Cyclo-di-ε-aminocaproyl stellt große quadratische Blättchen dar, die oberhalb 200° in charakteristischen langen Nadeln vom Schmp. 348° sublimieren. Es kristallisiert quantitativ aus heißem Wasser, so daß die optimalen Cyclisierungsbedingungen bequem ermittelt werden

* Vorgetragen auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 14. Mai 1958.

können. Als energiereiche Peptidderivate haben wir vor allem aktive Ester sowie die äußerst reaktionsfähigen Peptidchloride verwendet, die bei hoher Verdünnung innermolekulare Aminolyse eingehen. Außerdem haben wir unsubstituierte lineare Peptide mit Hilfe von Tetraäthylpyrophosphit cyclisiert.

Über die Heranziehung aktiver Ester von Phenolen und Thiophenolen zur Synthese von Cyclo-di-aminocaproyl und höheren Aminocapronsäure-Peptiden bis herauf zum Cyclohexapeptid haben wir bereits vor einiger Zeit im Hinblick auf ihre Bildung bei der Caprolactampolymerisation berichtet [8]. Etwa gleichzeitig mit diesen Arbeiten haben KENNER [6] sowie SCHWYZER [6] aktive Ester von Mercaptanen, Cyanmethylalkohol und p-Nitrophenol zur Peptidcyclisierung verwendet.

Die Herstellung der aktiven Ester haben wir auf einem neuartigen Wege durchgeführt, der sich durch besondere Einfachheit und Ergiebigkeit auszeichnet. Acylaminosäuren und -peptide reagieren mit Phenolen in organischen Lösungsmitteln, wie Tetrahydrofuran, Essigester, Acetonitril usw., bei Gegenwart von Dicyclohexylcarbodiimid innerhalb kurzer Zeit unter Bildung etwa der theoretischen Menge an Dicyclohexylharnstoff, und zwar bereits bei Zimmertemperatur. Aus dem Filtrat kann dann der aktive Ester sehr rein und in Ausbeuten von über 90% isoliert werden [9].

$$\text{Cbo—(NH—CHR—CO)}_n\text{—OH} + \text{HOR}' + \text{R}''\text{—N=C=N—R}'' \longrightarrow$$
$$\longrightarrow \text{Cbo—(NH—CHR—CO)}_n\text{—OR}' + \text{R}''\text{—NHCONH—R}''$$

Man kann diese Reaktion auch auf die Gewinnung von gewöhnlichen Peptidestern ausdehnen, wenn man sie mit tert. Amin, vorzugsweise mit Pyridin, katalysiert. Auf diese Weise haben wir unter schonenden Bedingungen auch die für Peptidsynthesen wertvollen Benzylester sowie Cyanmethylester synthetisiert. Unsere Versuche erstreckten sich bisher auf Ester von acylierten Aminosäuren und Peptiden von Glycin, Valin, Phenylalanin, Cystein, Lysin, β-Alanin und höheren ω-Aminosäuren. Racemisierung wurde ähnlich wie bei der Knüpfung von Peptidbindungen mit Carbodiimiden nicht beobachtet. Die Carbodiimid-Methode zur Peptid-Estergewinnung dürfte den bisher hierfür verwendeten Reaktionen überlegen sein, denn diese besitzen, wie die Synthese über Acylaminosäurechloride, den Nachteil geringer Ausbeuten oder aber, wie der Weg über gemischte Anhydride, den der möglichen Racemisierung in bestimmten Fällen. Eine neue Methode zur Gewinnung aktiver Peptidester von SCHWYZER [10], die ohne Racemisierung verläuft, benutzt die nur auf längerem Wege zugänglichen Arylsulfite oder -phosphite.

Nach Entfernung der von uns bevorzugten Carbobenzoxy-Schutzgruppe mit HBr in Eisessig wurden die anfallenden Hydrobromide der aktiven Peptidester in hoher Verdünnung der Cyclisierung unterworfen. Als Lösungsmittel haben sich dabei Pyridin sowie Dimethylformamid mit einem Zusatz von tert.

Amin als HBr-Akzeptor bewährt. Die Konzentrationen betragen zweckmäßig 10^{-3}—10^{-4} Mol/l Lösungsmittel. Noch verdünntere Lösungen sind nur bei der Gewinnung mittlerer Ringe mit 8—12 Ringatomen notwendig. Hier treten sonst nämlich zuerst 2 oder mehrere Estermoleküle zusammen, bevor der Ringschluß erfolgt. So fanden wir z. B. beim Erhitzen von Di-β-alanin-nitrophenylester in 10^{-3}-molarer Lösung papierchromatographisch hauptsächlich Cyclotetra-β-alanyl neben wenig des 8gliedrigen cyclischen Dipeptids.

$$H[NH(CHR)_mCO]_n—X \longrightarrow HX + \underline{[NH(CHR)_mCO]_n}$$

$$R = H \text{ oder Alkyl};\ X = —SC_6H_5;\ —OC_6H_4NO_2;\ —OC_6H_3(NO_2)_2$$

Für diese und die später zu erwähnenden Ringschlußreaktionen sind höhere Reaktionstemperaturen und kurze Reaktionszeiten vorteilhaft, also 1—2stündiges Kochen in Dimethylformamid. Die Reinigung der Reaktionsprodukte erfolgt zweckmäßig mit Hilfe von Ionenaustauschern und, wo möglich, auch durch Vakuumsublimation oberhalb 200°.

Auf diese Weise haben wir außer den erwähnten Di- bis Hexapeptiden der Aminocapronsäure auch die cyclischen Dipeptide der Aminoönanthsäure und der Aminovaleriansäure, das cyclische Di-, Tri- und Tetrapeptid des β-Alanins sowie das cyclische Hexapeptid Cyclo-valyl-glycyl-glycyl-valyl-glycyl-glycyl [11] hergestellt. Alle sind ausgezeichnet kristallisiert, lange Nadeln, Rhomben oder quadratische Blättchen.

Unter den jeweils verwendeten 3 aktiven Estern des Thiophenols, p-Nitrophenols und 2,4-Dinitrophenols sind die p-Nitrophenylester wegen ihrer hohen Reaktionsfähigkeit zu bevorzugen. Die noch aktiveren Dinitrophenylester cyclisieren bereits bei Zimmertemperatur, unterliegen aber besonders leicht der Hydrolyse. Die optimalen Ausbeuten bei Benutzung der verschiedenen Ester unterscheiden sich nicht wesentlich; sie liegen bei Peptiden mit günstiger Ringweite zwischen 50 und 75%.

In unseren weiteren Versuchen haben wir uns bemüht, neue Ringschlußmethoden aufzufinden. Dabei haben wir, ausgehend von der Tatsache, daß Aminosäure- oder Peptidchloride auf Basenzusatz beim Erhitzen leicht polykondensieren, versucht, durch Anwendung des Verdünnungsprinzips den Ringschluß zu erreichen. Entscheidend für den Erfolg und vor allem die Reproduzierbarkeit der Cyclisierung ist die Qualität der Ausgangs-Peptidchloride. Zu ihrer Gewinnung bedienten wir uns der alten Methode von E. Fischer durch Umsetzung der freien Peptide mit Phosphorpentachlorid in Acetylchlorid oder Tetrachlorkohlenstoff [12], worin PCl_5 gut löslich ist. Nur Produkte, deren Chlorgehalt nicht mehr als 1% von der Theorie abwich, wurden umgesetzt, und zwar stets sofort nach ihrer Herstellung.

$$HCl \cdot H[NH(CHR)_mCO]_nCl \xrightarrow{NR_3} \underline{[NH(CHR)_mCO]_n}$$

Als Lösungsmittel diente abs. Dimethylformamid, zur Bindung des abgespaltenen Chlorwasserstoffs Triäthylamin. Relativ stabile Chlorid-Hydrochloride, wie das der Diaminocapronsäure, lassen sich durch kurzes Erhitzen zum Sieden in Ausbeuten bis zu 40% cyclisieren [7]. Die besonders aktiven Säurechloride von α-Aminosäuren [13] reagieren bereits bei 0°. Das Verfahren steht jedoch hinter der Azid- oder der Estermethode wegen der größeren Beständigkeit zurück. Als Beispiel sei die Gewinnung von Cyclohexaglycyl aus Diglycylglycin-chlorid-hydrochlorid unter Dimerisierung erwähnt. Ebenso reagierte Valylglycylglycin-chlorid zum Cyclopeptid.

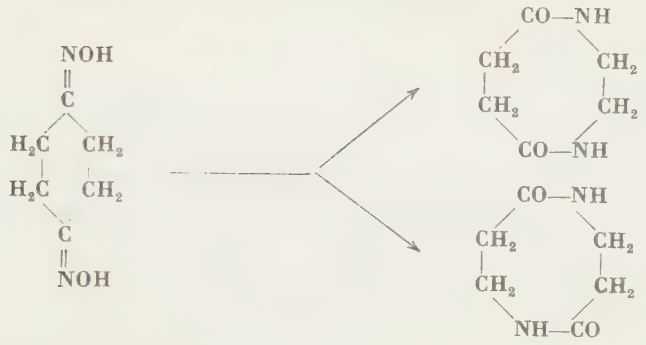
In einer weiteren neuen Methode gelang es uns, unsubstituierte lineare Peptide der Cyclisierung zu unterwerfen. Dies erfolgte durch Einwirkung von Tetraäthylpyrophosphit [7], wobei die Bildung des erforderlichen reaktionsfähigen Peptidderivates und die Cyclisierung in einer einzigen Stufe hintereinander ablaufen. Als Zwischenprodukte hat man dabei nach ANDERSON [14], der dieses Reagens in die Peptidchemie einführte, entweder Phosphitamide oder aber gemischte Phosphorigsäure-Anhydride anzunehmen, je nachdem, ob die Aktivierung an der Amino- oder der Carboxylgruppe stattfindet. Als Lösungsmittel diente das schon von ANDERSON vorgeschlagene Diäthylphosphit. Den Einfluß der Reaktionsbedingungen haben wir in Abhängigkeit von der Temperatur und der zugesetzten Menge an Tetraäthylpyrophosphit untersucht.

$$H[NH(CH_2)_mCO]_nOH + (RO)_2P{-}O{-}P(OR)_2 \longrightarrow \underline{\lceil[NH(CH_2)_mOH]_n\rceil} + 2(RO)_2P{-}OH$$

Erwartungsgemäß steigen die Ausbeuten bei Temperaturerhöhung stark an, ebenso mit Steigerung der Menge an Kondensationsmittel, so daß man optimal auf etwa 60% d. Th. kommt. Die Methode eignet sich besonders zur Cyclisierung von Peptiden von ω-Aminosäuren; die schwächer basischen α-Aminosäuren geben zum Teil phosphorhaltige Öle, was die Aufarbeitung erschwert.

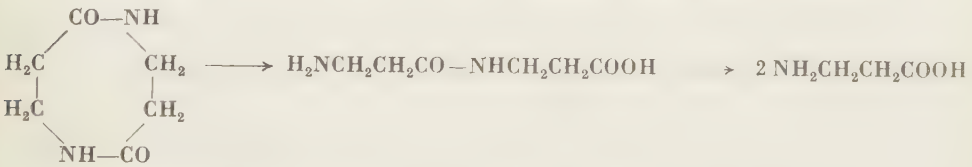
Alle bisher angewendeten Methoden beruhten auf dem Prinzip, zunächst die Peptidkette aufzubauen und danach den Ring zu schließen. Geht man dagegen von einem bereits vorhandenen Ring aus, der in ein cyclisches Peptid übergeführt werden kann, so sollten vor allem mittlere Ringe mit 8—12 Ringatomen besser zugänglich sein, die sich auch nach dem Verdünnungsprinzip nur in geringen Ausbeuten bilden.

Hierher gehört die Beckmannsche Umlagerung mehrwertiger ringförmiger Ketonoxime, mit deren Hilfe z. B. die Darstellung der Cyclopeptide der homologen ω-Aminosäuren aus symmetrischen ringförmigen Diketonen möglich sein sollte. Da sie jedoch nach zwei Richtungen verlaufen kann, entstehen hierbei Gemische zweier chemisch ähnlicher Reaktionsprodukte, nämlich außer den gewünschten Cyclopeptiden noch Ringamide aus Diaminen und Dicarbonsäuren.



Die von uns untersuchte Beckmannsche Umlagerung des Cyclohexan-1,4-dion-dioxims ist kürzlich in zwei verschiedenen Laboratorien ohne Erfolg bearbeitet worden. Mit Hilfe von Polyphosphorsäure [15] entstand unerwartet 1,4-Diamino-2-Chlorbenzol, während KNUNJANZ u. Mitarbeiter [16] aus einem mittels p-Toluolsulfochlorid erhaltenen dunklen öligen Umlagerungsprodukt nur die Hydrolysenprodukte Äthylendiamin, Bernsteinsäure und β-Alanin fassen konnten. Nach mehreren vergeblichen Versuchen mit verschiedenen Umlagerungsmitteln gelang zusammen mit TIMLER [17] die Gewinnung des gesuchten Cyclo-di-β-alanyls in sehr gut ausgebildeten Rhomben mit Hilfe von 8%igen Oleum durch fraktionierte Fällung aus Wasser/Pyridin und Vakuumsublimation.

Es war in allen Eigenschaften identisch mit dem durch Cyclisierung des linearen Dipeptids erhaltenen Produkt und enthielt nach der Totalhydrolyse kein Äthylendiamin mehr. Die Partialhydrolyse mit Bariumhydroxyd lieferte erwartungsgemäß 2 ninhydrinpositive Hydrolysenprodukte, die papierchromatographisch als β-Alanyl-β-Alanin und β-Alanin identifiziert wurden.



Auf gleiche Weise gelang auch die Identifizierung der durch Ringschluß erhaltenen höheren Peptide des β-Alanins. Bei dieser Partialhydrolyse ergaben sich überraschend große Unterschiede in ihrer Beständigkeit, die durch ihre Ringgröße erklärt werden können. So war das 12-gliedrige Cyclotripeptid mit n/3-Bariumhydroxyd nach 30 Min. bei 75° beträchtlich anhydrolysiert, während das 16-gliedrige Tetramere auch nach 3 Stunden kaum angegriffen war. Demgegenüber zeigte der unbeständige 8-Ring des Dipeptids bereits nach 10 Minuten bei Zimmertemperatur die ersten Hydrolysenprodukte. Aus den Papierchromatogrammen ging hervor, daß im Gegensatz zu den höheren

Ringen die Ringsprengung hier sogar leichter vor sich geht als die Hydrolyse der linearen Produkte.

Abschließend sei noch erwähnt, daß sich auch beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid, dem N-Carbonanhydrid der Anthranilsäure, auf über 300° ringförmige Amide bilden. Ein von uns isoliertes und nach der Sublimation gut kristallisiertes Anthranilid ließ sich durch kryoskopische Molekulargewichtsbestimmung nach Rast im Lactam der Hexahydro-p-aminobenzoesäure als Cyclotriamid identifizieren.

ZUSAMMENFASSUNG

Es wurden bekannte und neue Methoden zur Herstellung makrocyclischer Peptide systematisch untersucht. Die optimalen Reaktionsbedingungen zur Peptidcyclisierung wurden an Hand der Synthese des gut charakterisierbaren cyclischen Dipeptids der ε-Aminocapronsäure ermittelt. Als reaktionsfähige Peptidderivate wurden aktive Ester sowie Peptidchloridhydrochloride verwendet. Unsubstituierte Peptide lassen sich mit Hilfe von Tetraäthylpyrophosphit cyclisieren. Auf diese Weise wurden mehrere Peptide von α-Aminosäuren, β-Alanin, δ-Aminovaleriansäure, ε-Aminocapronsäure und ω-Aminoönanthsäure gewonnen. Die Beckmannsche Umlagerung von Cyclohexan-1,4-dion-dioxim führte zur Synthese von Cyclo-di-β-alanyl. Beim Erhitzen von Isatosäureanhydrid entstehen gut kristallisierte ringförmige Anthranilide.

LITERATUR

1. IV. Mitt. über cyclische Peptide; III. Mitt. M. Rothe: J. Polymer Sci. **30,** 227 (1958).
2. R. Schwyzer, P. Sieber: Helv. chim. Acta **40,** 624 (1957); Angew. Chem. **68,** 518 (1956).
3. H. Brockmann, H. Tummes: Naturwiss. **41,** 37 (1954).
4. D. G. H. Ballard, C. H. Bamford, F. C. Weymouth: Proc. roy. Soc. (London) **227 A,** 155 (1955); Nature (London) **174,** 173 (1954).
5. J. C. Sheehan, W. L. Richardson: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 6329 (1954).
6. G. W. Kenner, J. M. Turner: Chem. and Ind. **1955,** 602;
   R. Schwyzer, B. Iselin, W. Rittel, P. Sieber: Helv. chim. Acta **39,** 872 (1956);
   R. Schwyzer, P. Sieber: Helv. chim. Acta **40,** 624 (1957); Angew. Chem. **68,** 518 (1956);
   M. Rothe, F.-W. Kunitz: Liebigs Ann. Chem. **609,** 88 (1957); Angew. Chem. **68,** 414 (1956).
7. M. Rothe: Tagungsbericht Chem. Ges. (DDR) 1956 »Neuere Entwicklung auf dem Gebiet der Theorie und Praxis der Hochpolymeren«, S. 52;
   Diplomarbeit H. Brünig: Univ. Halle, 1956.
8. M. Rothe, F.-W. Kunitz: Angew. Chem. **68,** 414 (1956); Liebigs Ann. Chem. **609,** 88 (1957).
9. M. Rothe [7] und Liebigs Ann. Chem. **609,** 88 (1957);
   D. F. Elliot, D. W. Russell: Biochem. J. **66,** 49 P (1957); vgl. dazu. D. P. 825 684 (1950), Farbenfabriken Bayer, E. Schmidt, R. Schnegg sowie G. Schulz, K. Fiedler: Chem. Ber. **89,** 2681 (1956).
10. B. Iselin, W. Rittel, P. Sieber, R. Schwyzer: Helv. Chim. Acta **40,** 373 (1957).
11. Th. Wieland, K. Ohly: Liebigs. Ann. Chem. **605,** 179 (1957);
    Diplomarbeit H. Hoffmann, Univ. Halle, 1957.
12. S. Levine: J. Amer. Chem. Soc. **76,** 1382 (1954).
13. Diplomarbeit G. Eppert, Univ. Halle, 1956/57.
14. G. W. Anderson, J. Blodinger, A. D. Welcher: J. Amer. Chem. Soc. **74,** 5309 (1952).
15. L. Mamlok: Bull. Soc. Chim. France, **1956,** 1182.
16. I. L. Knunjanz, B. F. Fabrichnyi: Докл. Акад. Наук. СССР (Ber. Akad. Wiss. UdSSR) **68,** 701 (1949).
17. Diplomarbeit R. Timler, Univ. Halle, 1956.

RECENT STUDIES ON THE SYNTHESIS OF CYCLIC PEPTIDES

M. ROTHE

(Institute for Organic Chemistry of the Halle University, Halle/Saale)

Summary

The known methods for preparing macrocyclic peptides, together with new methods were subjected to a systematic investigation. The optimum conditions of reaction were established for the cyclization of peptides, in connection with the synthesis of the readily characterizable cyclic dipeptide of ε-aminocapronic acid. Active esters and peptide chloride-hydrochlorides were applied as reactive derivatives of peptides. Unsubstituted peptides were successfully cyclizated with the use of tetraethyl pyrophosphite, in this way preparing several peptides of α-aminoacids, β-alanine, δ-aminovaleric acid, ε-aminocapronic acid and ω-aminoenanthic acid. The Beckmann rearrangement of cyclohexane-1,4-dione dioxime led to the synthesis of cyclo-di-β-alanyl. On heating isatic anhydride, readily crystallizing cyclic anthranolidies formed.

НОВЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ ПО СИНТЕЗУ ЦИКЛИЧЕСКИХ ПЕПТИДОВ

М. РОТЕ

(Институт органической химии Университета, г. Халле)

Резюме

Автор приводит критическое обсуждение известных и новых методов получения макроциклических пептидов. Оптимальные условия реакции циклизации пептидов установлены в связи с синтезом хорошо характеризуемого циклического дипептида ε-аминокапроновой кислоты. В качестве реакционноспособных производных пептидов применялись активные сложные эфиры и гидрохлориды хлористых пептидов. Незамещенные пептиды автору удалось циклизировать с помощью тетраэтилпирофосфита. Таким образом получено несколько пептидов α-аминокислот, β-аланина, δ-аминовалериановой, ε-аминокапроновой и ω-аминоэнантовой кислот. Бекмановская перегруппировка циклогексан-1,4-дион-диоксима привела к синтезу цикло-ди-β-аланила. При нагревании ангидрида изатовой кислоты образуются хорошо кристаллизирующиеся кольчатые антранилиды.

Dr. Manfred Rothe; Kantstrasse 55, Teltow-Seehof, DDR.

ALKALOIDE DES KLATSCHMOHNS

(Papaver rhoeas)

F. Šantavý

unter Mitarbeit von

A. Němečková und H. Potěšilová

(Chemisches Institut der Medizinischen Fakultät der Palacký Universität, Olomouc, ČSR)

Eingegangen am 13. Juni 1958*

Obwohl die Frage der im angebauten Mohn *(Papaver somniferum)* enthaltenen Alkaloide sehr eingehend studiert wurde, gibt es eine Reihe wild wachsender Mohnarten, die bisher fast unbeachtet geblieben sind. Wir unterzogen uns deshalb der Aufgabe, den Klatschmohn *(Papaver rhoeas)* auf seinen Alkaloidgehalt zu untersuchen. Diese Pflanzenart kommt in unseren Gegenden sehr häufig, wenn auch ein wenig mit *Papaver dubium* untermischt, vor. Im Jahre 1866 ist es Hesse [1] gelungen, aus dem Klatschmohn Rhoeadin zu gewinnen und in jüngster Zeit hat auch Awe [2] einen Bericht über die Isolierung von drei weiteren, mit Rhoeadin verwandten Alkaloiden vom Schmp. 173°, 209° und 170° veröffentlicht.

Mit Hilfe der an Al_2O_3 durchgeführten Chromatographie [3] und unter steter Kontrolle mit der Papierchromatographie [4] konnten wir aus dem getrockneten Klatschmohn mindestens 11 Alkaloide, die mit Angabe der wichtigsten Konstanten in der beigefügten Tabelle angeführt wurden, isolieren. Von diesen Alkaloiden sind bisher bloß Rhoeadin, Rhoeagenin und Protopin** identifiziert worden.

Neben den in der Tabelle angegebenen Substanzen konnten wir das Alkaloid R—G vom Schmp. 208—211°, $( )_D$ +266°, R_f 0,64, isolieren; es ist jedoch in einem geringen Maße von einer Substanz vom R_f 0,82 (wahrscheinlich R—O), die bisher nicht abgetrennt werden konnte, verunreinigt. Auf Grund der guten Löslichkeit in $CHCl_3$ ist es uns überdies gelungen eine Substanz R—T vom Schmp. 208—210° (Zersetzung) zu isolieren.

Die meisten dieser Alkaloide reagieren mit dem Dragendorff Reagens. In dem aus dem Klatschmohn gewonnenen Extrakt ist außerdem eine Reihe weiterer Substanzen von basischem Charakter vorhanden, die zwar im UV-

* Vortrag, angemeldet für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, Mai 1958.

** In der Zeit, als diese Arbeit in der Redaktion war, ist uns von J. Slavík, Brno, mitgeteilt worden, daß es ihm ebenfalls gelungen ist, das Alkaloid Pro·opin und außerdem Coptisin neben weiteren vier Alkaloiden vom Smp. 209°, 208°, 195° und 229° aus dem Klatschmohn zu isolieren.

Tabelle

Isolierte Alkaloide	R_f	Schmp.	$(\alpha)_D$	Farbreaktion mit konz. H_2SO_4
R-A	0,87	159—161°	+314° Chl.	rot-grün
R-M	0,86	237—239°	+155° E.	rot-grün
Protopin	0,62	208—210°	—	violett
R-H (?)	0,67	235—238°	+133° Py.	rot-grün
Rhoeadin	0,79	254—256°	+174° Py. +244° Chl.	rot-grün
R-P	0,76*	300—303°	?	gelb-grün-braun
R-R	—	150—152°	?	rot-graugrün
Rhoeagenin	0,67	240—243°	+134° Py. +167° E.	rot-grün
R-O	0,82	213—215°	?	rot-grün
R-N (?)	0,77	245—248°	?	rot-grün
R-J	0,65	221—223°	+175° Py.	rot-grün
R-D	0,42	287—290°	+340° Me.-Chl.	farblos
R-K	0,56	285—288°		gelb
R-C	0,57	235—238°		rot-grün
R-T	0,76	208—210°	+188° Chl.	rot-braun-grün
R-F (?)	0,37	315—320°		?
R-E	blaue Kristalle			?

Chl. = Chloroform; E. = Essigsäure; Py. = Pyridin; Me.-Chl. = Methanol-Chloroform 1 : 1.

* Starke blaue Fluoreszenz im UV-Licht.

Licht sehr leicht festgestellt, jedoch von uns bis zu dieser Zeit, außer der Substanz R—P, nicht isoliert werden konnten.

Die aufsteigende Papierchromatographie [4] wurde auf dem Papier Whatman No. 1, welches mit einem Phosphatpuffer gesättigt worden war, durchgeführt; entwickelt wurde mit einem n-Propanol—Wasser-(10 : 3)-Gemisch.

Aus dem Aufgeführten ist zu ersehen, daß das im Klatschmohn vorkommende Hauptalkaloid Rhoeadin von einer ganzen Reihe anderer Alkaloide begleitet wird. An Hand der mit der IR-, UV-Spektrographie, Polarographie und den Abbaureaktionen (erschöpfende Methylierung und Oxydation mit Merkuri-acetat) gewonnenen Resultate kann angenommen werden, daß Rhoeadin der Konstitution nach mit Methoxychelidonin verwandt ist.

LITERATUR

1. O. Hesse: Liebigs Ann. Chem. **140,** 145 (1866); **149,** 35 (1869).
2. W. Awe, W. Winkler: Arch. Pharm. **290,** 367 (1957).
3. T. Reichstein, C. W. Shoppee: Discussions Faraday Soc. No. **7,** 305 (1949).
4. S. Pfeifer: Scientia pharmaceutica **24,** 84 (1956).

ZUSAMMENFASSUNG

Durch Chromatographie auf Aluminiumoxydsäulen gelang es dem Verfasser, 11 verschiedene Alkaloiden aus dem Klatschmohn zu isolieren. Die Trennung wurde durch aufsteigende Papierchromatographie kontrolliert. Von den isolierten Alkaloiden wurde bisher das Rhoeadin, der Hauptalkaloid, ferner Rhoeagenin und Protopin identifiziert. Auf Grund der durch ultraviolette Spektrographie bzw. Polarographie erhaltenen Untersuchungsergebnissen steht Rhoeadin betreffs seiner Struktur wahrscheinlich in enger Beziehung zu Chelidonin.

THE ALKALOIDS OF THE POPPY *(Papaver rholas)*

F. ŠANTAVÝ, A. NĚMEČKOVÁ and H. POTĚŠILOVÁ

(Institute of Chemistry, Faculty of Medicine, Palacky University, Olomouc)

Summary

The author succeeded in isolating 11 different alkaloids from dried poppy plants, with the use of chromatography on alumina column, controlled by paper chromatographic tests. Of these alkaloids, so far the principal alkaloid, rhoeadine, further rhoeagenine and protopine were identified. On the basis of results obtained by ultraviolet spectrography and polarography rhoeadine is presumably in close relationship to chelidonine, as regards structure.

АЛКАЛОИД МАКА *(Papaver rholas)*

Ф. ШАНТАВЫ, А. НЕМЕЧКОВА и Г. ПОТЕШИЛОВА

(Химический институт Медицинского Факультета Университета им. Палацкого, г. Оломоуц)

Резюме

Из сушенного дикого мака с помощью хроматографии на колонке из окиси алюминия, а также хроматографией на бумаге автору удалось выделить 11 различных алкалоидов. Из них до сих пор удалось идентифицировать основной алкалоид роадин, затем роагенин и протопин. На основании результатов, полученных с помощью ультрафиолетовой спектрографии и полярографии предполагает, что роадин по строению близок к келидонину.

Prof. Dr. F. Šantavý; Lidická 8, Olomouc, ČSR.

DIE ABSOLUTE KONFIGURATION DES CONHYDRINS UND ψ-CONHYDRINS*

J. SICHER und M. TICHÝ

(Abteilung für organische Synthese, Institut für Chemie, Tschechoslowakische Akademie der Wissenschaften, Prag)

Eingegangen am 4. Juli 1958**

Die zwei Schierling-Alkaloide Conhydrin (I) und ψ-Conhydrin (VI) gehören zu den ältesten sowie strukturell einfachsten Stoffen dieser Klasse. Die Konstitution dieser beiden Alkaloide wurde in den dreißiger Jahren aufgeklärt [1, 2] und auch ihre Synthese ist bereits bekannt [3, 4—6]. Es ist deshalb einigermaßen überraschend, daß die Konfiguration dieser beiden Substanzen bis jetzt unbekannt geblieben ist.

Wie aus den Formeln I und VI ersichtlich ist, enthalten beide Substanzen je zwei asymmetrische Zentren, so daß beide in zwei Formen auftreten können: die erstere in der threo- und erythro-Form, die zweite in der cis- und trans- Form.

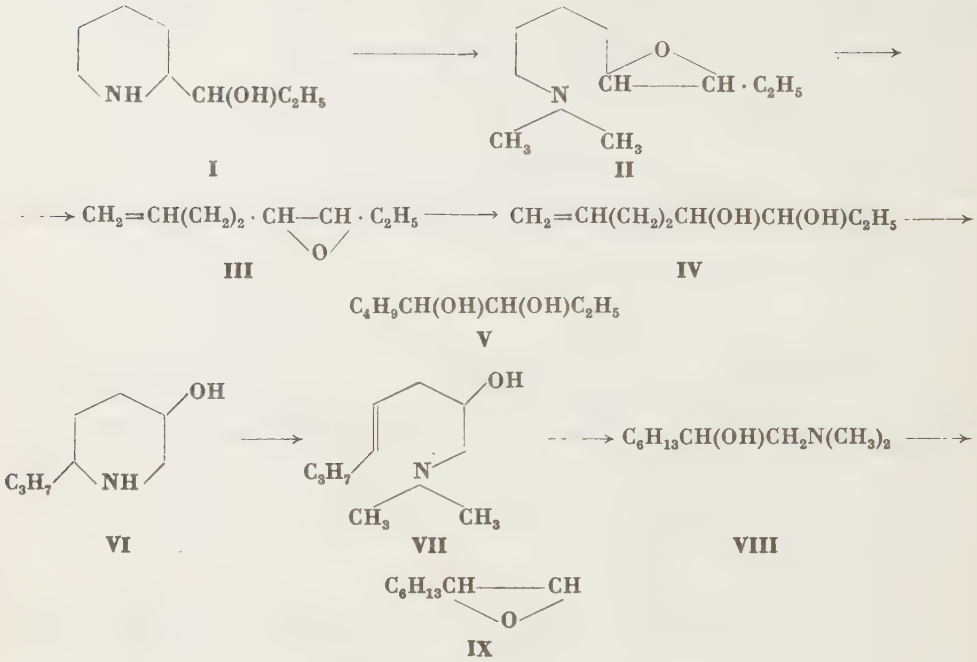
Man kann nun die beiden Alkaloide als 2-Aminoalkohole ansehen und es besteht daher die Möglichkeit, sowohl die bereits bewährten als auch neue Methoden zur Konfigurationsbestimmung in dieser Stoffgruppe auf diese Substanzen anzuwenden.

Vor einigen Jahren ist gezeigt worden [7, 8], daß der Hofmannsche Abbau der 2-Aminoalkohole stereospezifisch verläuft und daher zum Konfigurationsnachweis in dieser Stoffgruppe sehr gut geeignet ist. Die Reaktion liefert unter Waldenscher Umkehrung ein 1,2-Epoxyd, welches eventuell weiter — wieder unter Waldenscher Umkehrung — in ein 1,2-Glykol überführt werden kann. Die Reaktionsfolge enthält zwei Inversionen. Ist also die Konfiguration des Glykols bekannt, so kann die des Aminoalkohols sehr einfach abgeleitet werden, da beide dieselbe Konfiguration aufweisen.

Der Hofmannsche Abbau des Conhydrins ist bereits von SPÄTH und Mitarbeitern [1] in Zusammenhang mit der Konstitutionsaufklärung durchgeführt worden. Wir haben nun diese Reaktionsfolge (I—V) mit dem, dem natürlichen Alkaloid entsprechenden Razemat (»α«) des 2-(1-Hydroxypropyl)-piperidins wiederholt und 3,4-Octandiol (V) vom Schmp. 95—95,5° erhalten.

* Vorläufige Mitteilung zu diesem Thema siehe Chemistry & Industry (London) **1958**, 16; die ausführliche Beschreibung dieser Arbeit erschien in der Zeitschrift Collection of Czechoslov. Chem. Communs. **23**, 2081 (1958).

** Vorgetragen von J. SICHER auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 15. Mai 1958.



Zur Konfigurationsbestimmung dieses Glykols haben wir ausgehend vom 3-Octin die beiden epimeren 3,4-Octandiole synthetisch hergestellt. Auf diese Weise bewiesen wir eindeutig, daß dem 3,4-Octandiol vom Schmp. 95—95,5° die erythro-Konfiguration zukommt, woraus folgt, daß auch das Conhydrin erythro-Konfiguration besitzen muß. Da Conhydrin bereits zur L-Pipecolinsäure abgebaut worden ist [9], ist damit sowohl die relative als auch die absolute Konfiguration des Conhydrins bestimmt. Abb. 1 zeigt also die Raumstruktur des Conhydrins. (Die Formel ist *nicht* als Konformationsformel anzusehen.)

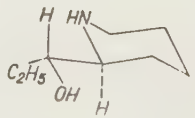


Abb. 1. Conhydrin

Auch beim ψ-Conhydrin ist der Hofmannsche Abbau (VI—IX) bereits von Späth und Mitarbeitern [2] durchgeführt worden und führt hier zum optisch aktiven 1,2-Epoxyoctan (IX); hier verläuft die Reaktionsfolge ohne Waldensche Umkehrung. Zur Bestimmung der absoluten Konfiguration des Kohlenstoffatoms 5 (Formel VI) ist die Kenntnis der absoluten Konfiguration

des Epoxyds **IX** notwendig. Diese wurde nun durch eine eindeutige Synthese des optisch aktiven Epoxyds ermittelt. L-α-Aminocaprylsäure wurde mittels $LiAlH_4$ reduziert, der entstandene 2-Aminoalkohol quaternisiert und nach HOFMANN abgebaut. Das auf diese Weise erhaltene Epoxyd, $[\gamma]_D$ +14,7°, wurde anschließend mit $LiAlH_4$ zum optisch aktiven d-2-Octanol reduziert. Dadurch ist bewiesen, daß das C-5 Atom im ψ-Conhydrin die Konfiguration des D-Glycerinaldehyds besitzt. Weiter ist bekannt, daß das asymmetrische Kohlenstoffatom C-2 die Konfiguration des D-Serins besitzt [10]. Daraus läßt sich ableiten, daß die beiden Substituenten im ψ-Conhydrin in trans-Stellung zueinander angeordnet sein müssen. Abb. 2 zeigt also die Raumstruktur des ψ-Conhydrins.

Die bisher angewandten Methoden waren Abbaumethoden im klassischen Sinne. Wir möchten nun zeigen, wie die Konfiguration der beiden

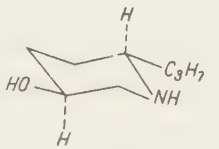


Abb. 2. ψ-Conhydrin

Substanzen auf Grund konformations-analytischer Erwägungen ermittelt werden kann.

Den 1,2-Glykolen des Typus R·CH(OH)CH(OH)R kann man durch Bestimmung der Oxydationsgeschwindigkeit mittels Perjodsäure ganz eindeutig threo- oder erythro-Konfiguration zuweisen, da sich die threo-Isomeren immer rascher oxydieren als die erythro-Isomeren [11]. Es besteht wenig Zweifel darüber, daß sich diese Methode auch auf 2-Aminoalkohole ausdehnen läßt. Es schien deshalb angebracht, die Geschwindigkeit der Perjodsäureoxydation der beiden Razemate des Conhydrins (**I**) messen, auch wenn es sich hier um einen etwas komplizierteren Fall handelt, da das Stickstoffatom hier im Ring eingebaut ist. Wir fanden nun tatsächlich, daß sich dasjenige Razemat, welches dem Alkaloid entspricht (Razemat »α«), mehr als zehnmal langsamer oxydiert als sein Epimer. Diese sehr einfache Methode zeigt also — im Einklang mit der klassischen Abbaumethode — daß das Conhydrin die erythro-Konfiguration besitzt, und ihre Applikation auf ähnliche Fälle ist deshalb berechtigt.

Eine noch einfachere Methode bietet die Infrarot-Spektroskopie. Es ist bekannt, daß vicinale Glykole und Aminoalkohole, bei welchen es zur Bildung einer intramolekularen Wasserstoffbrücke kommen kann, im Infrarot-Spektrum zwei OH-Banden aufweisen [12]. Die eine Bande gehört der freien, die zweite

der assoziierten OH-Gruppe an. Der Abstand zwischen den beiden Banden, $\Delta\nu$, ist um so größer, je größer der Energiegehalt der Wasserstoffbrücke ist. Im Einklang damit ist bereits von KUHN [13] und anderen Autoren gezeigt worden, daß diejenigen 1,2-Glykole, bei welchen die cisoide ($\Theta = 0°$) Konformation bevorzugt ist — also die threo-Isomeren — einen höheren $\Delta\nu$-Wert aufweisen als die erythro-Isomeren. Wir haben nun die OH-Banden der beiden Razemate des Conhydrins gemessen und die gefundenen Werte mit den entsprechenden Werten des erythro- und threo-2-Aminobutan-3-ol verglichen (Tabelle I; die Messungen wurden von Dr. M. HORÁK durchgeführt).

Tabelle I

		$\Delta\nu$ (OH)		$\Delta\nu$ (OH)
Conhydrin	α-Razemat	116	β-Razemat	147
2-Aminobutan-3-ol	erythro	117	threo	141

Aus diesem Vergleich ist ganz eindeutig ersichtlich, daß das α-Isomere des Conhydrins die erythro-Konfiguration besitzt.

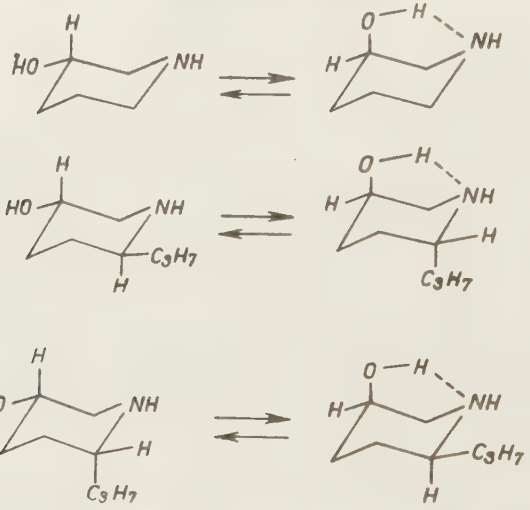


Abb. 3. Die »OH-äquatorial—OH-axial Gleichgewichte« beim 3-Hydroxypiperidin, dem trans-2-Propyl-5-hydroxypiperidin und dem cis-2-Propyl-5-hydroxypiperidin

Im Falle des ψ-Conhydrins hatten wir nur das eine Epimer (das natürliche Alkaloid) zur Spektralmessung zur Verfügung. Man kann aber in diesem Falle selbst mit diesem Razemat auskommen, wenn man zum Vergleich ein einfacheres Modell, z. B. das 3-Hydroxypiperidin, heranzieht. Wir haben folgende konformationsanalytische Erwägungen angestellt: Das 3-Hydroxypiperidin existiert, analog dem Cyklohexanol, in zwei Formen, einer OH-axialen und einer OH-äquatorialen Form. Nur in der OH-axialen Form kann es

zur intramolekularen Wasserstoffbrückenbildung kommen. Wenn man nun eine Propyl-Gruppe in das Molekül des Hydroxypiperidins in cis-Stellung zur Hydroxylgruppe einführt, wird die OH-axiale Konformation stabilisiert und das Gleichgewicht nach rechts verschoben (Abb. 3). Wenn man aber die Propylgruppe in die trans-Stellung einführt, dann wird die OH-axiale Form destabilisiert, und das Gleichgewicht verschiebt sich nach links. Ist also das ψ-Conhydrin das cis-Isomere, dann muß sein $\Delta\nu$-Wert gleich oder höher sein als der des 3-Hydroxypiperidins; im Falle, daß es aber das trans-Isomere ist, wird sein $\Delta\nu$-Wert niedriger als der des 3-Hydroxypiperidins sein. Abb. 4 zeigt

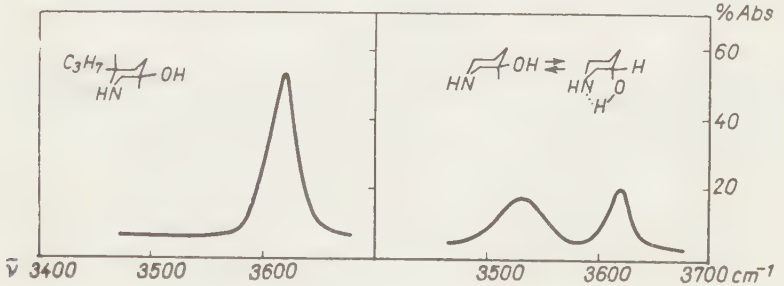


Abb. 4. 3-Micron-Bereich der Infrarot Spectren des ψ-Conhydrins und des 3-Hydroxypiperidins

das 3-Micron-Gebiet der Spektren des 3-Hydroxypiperidins und des ψ-Conhydrins. Wie ersichtlich, weist das 3-Hydroxypiperidin tatsächlich zwei Hydroxylbanden auf ($\Delta\nu$ 87 cm^{-1}); ψ-Conhydrin dagegen besitzt nur eine einzige Bande ($\Delta\nu = 0$), die des freien Hydroxyls. Daraus folgt eindeutig, daß pas **ψ**-Conhydrin trans-Konfiguration besitzt.

ZUSAMMENFASSUNG

Die absolute Konfiguration der zwei Alkaloide des Schierlings, Conhydrin **(I)** und ψ-Conhydrin **(VI)** wurden durch Konfigurationsbestimmung der Produkte des Hofmannschen Abbaus abgeleitet. Weiter wird gezeigt, wie dieselben Resultate auf Grund konformationsanalytischer Erwägungen erhalten werden können.

LITERATUR

1. E. Späth, E. Adler: Monatsh. **63,** 127 (1933).
2. E. Späth, F. Kuffner, L. Ensfellner: Ber. **66,** 591 (1933).
3. F. Galinovsky, H. Mulley: Monatsh. **79,** 426 (1948).
4. W. Gruber, K. Schlögel: Monatsh. **80,** 499 (1948).
5. L. Marion, W. F. Cockburn: J. Am. Chem. Soc. **71,** 3402 (1949).
6. F. Šorm, J. Sicher: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **14,** 331 (1949).
7. J. Sicher, M. Pánková: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **20,** 1409 (1955).
8. M. B. Watson, G. W. Youngson: Chemistry & Industry (London), **1954,** 658.

9. R. Willstätter: Ber. **34**, 3166 (1901).
10. K. Balenović, N. Štimac: Croat. Chem. Acta, **29**, 153 (1957).
11. P. Zuman, J. Sicher, J. Krupička, M. Svoboda: Collection Czechoslov. Chem. Communs. **23**, 1237 (1958).
12. R. M. Badger: J. Chem. Phys. **8**, 288 (1940).
13. L. P. Kuhn: J. Am. Chem. Soc. **74**, 2492 (1952).

THE ABSOLUTE CONFIGURATION OF CONHYDRINE AND ψ-CONHYDRINE

J. SICHER and M. TICHÝ

(Department of Organic Synthesis, Chemical Institute, Czechoslovak Academy of Sciences, Prague)

Summary

The absolute configuration of the two hemlock alkaloids, conhydrine (I) and ψ-conhydrine (VI) have been established by determining the configurations of products of Hofmann degradation reactions. It is further shown how the same results may be obtained by conformational analysis.

АБСОЛЮТНАЯ КОНФИГУРАЦИЯ КОНГИДРИНА И ψ-КОНГИДРИНА

И. ЗИХЕР и М. ТИХИ

(Отдел органического синтеза Химического института Чехословацкой Академии Наук, г. Прага)

Резюме

Абсолютную конфигурацию двух алкалоидов цикуты, а именно конгидрина (I) и ψ-конгидрина (VI), авторы установили путем определения конфигураций продуктов разложения по Гофманну. Показывают, что на основании соображений конформационного анализа можно прийти к тому-же самому результату.

J. Sicher
M. Tichý
Na Cvičišti 2, Praha 6, ČSR.

POLYMERISATION BEI NIEDEREN TEMPERATUREN

W. Strubell

(Forschungslaboratorium des VEB Dentalchemie, Leipzig)

Eingegangen am 9. Juni 1958*

Die Verwendung von tertiären Aminen, besonders Dimethylanilin als Polymerisationskatalysator für Block-, Lösungs- und Emulsionspolymerisation von ungesättigten Verbindungen wurde unseres Wissens zum ersten Male in einem Patent i. J. 1943 beschrieben[2]. Aus dieser Zeit datiert auch eine Patentanmeldung von Schnebel und Trommsdorf [3]. In dieser Veröffentlichung hat man erkannt, daß eine Polymerisation mit tertiären Aminen und Peroxyd zu einer Verfärbung des Polymerisates führen muß. Aus diesem Grunde setzte man dem Polymerisationsgut noch Verbindungen zu, die eine Verfärbung des Polymerisates verhindern sollten. Als solche werden vor allem Karbonsäuren und Karbonsäureanhydride von niedriger C-Atom-Zahl genannt. Eine Nacharbeitung dieser Patentschriften konnte diese Angaben nicht bestätigen. Ähnliche Versuche wurden auch von Mondvai und Géczy [3a] durchgeführt.

In letzter Zeit wurden Arbeiten von Bredereck und Mitarbeiter bekannt, die α-Oxy- und α-Aminosulfone sowie sulfinsaure Salze organischer Basen als Polymerisationskatalysatoren einsetzen [4], nachdem sich schon vorher die Farbwerke Hoechst [5] ein Verfahren zur Herstellung von bereits kalt härtenden Polymerisaten haben schützen lassen, in dem Sulfinsäuren als Katalysatoren verwendet werden. Neben anderen Patentschriften hat Hagger [6] über die Verwendung von Sulfinsäuren als Polymerisationskatalysatoren berichtet. Die geringe Lagerfähigkeit der Sulfinsäuren — die Farbwerke Hoechst schlagen eine Temperatur von $-80°$ C vor — verhinderte eine breite Anwendung dieser Verbindungen in der Polymerisationstechnik. Außerdem ist ihre, die Polymerisation auslösende Wirkung nicht so groß, wie die der tertiären Amine, vor allem des Dialkylanilins, welches aber wegen Verfärbung der Polymerisate ausschied. α-Oxysulfone [4] waren zwar im Gegensatz zu den Sulfinsäuren beständiger, wiesen aber nicht die den tertiären Aminen eigentümlich große Polymerisationsfreudigkeit auf, was aus Abb. 1 hervorgeht. Es lag daher

* Vortrag, angemeldet für die Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker. Budapest, Mai 1958.

nahe, wie BREDERECK u. HERMANN [7], α-Aminosulfone sowie sulfinsaure Salze organischer Basen als Polymerisationsacceleratoren zu versuchen, da diese Verbindungen bei gewöhnlicher Temperatur stabil sind. Sie geben jedoch genau so, wie die von uns hergestellten Anlagerungsverbindungen von α-Oxymethylsulfonen an Dimethylanilin, keine völlig unverfärbten Polymerisate.

Es hat sich jedoch auch hier gezeigt, daß die Wirkung des Dimethylanilins durch Kupplung an aromatische oder aliphatische Sulfinsäuren vermindert wird [8]. HORNER und SCHERF [9] kamen zu dem gleichen Ergebnis,

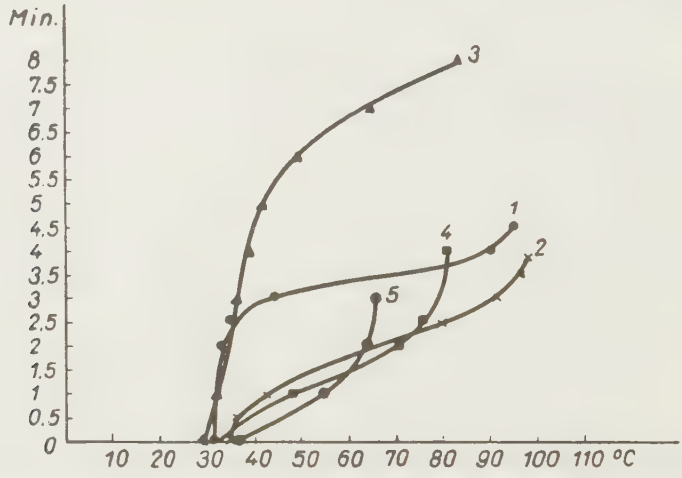


Abb. 1. Die polymerisationsauslösende Wirkung organischer Schwefelverbindungen in bezug auf Dimethylanilin.

Kurve 1 Dimethylanilin und Peroxyd
2 Benzolsulfinsäure und Peroxyd
3 p-Toluolsulfinsäure und Peroxyd
4 Benzolsulfonmethylalkohol und Peroxyd
5 p-Toluolsulfonmethylalkohol und Peroxyd

als sie 4,4′—Bis-dimethylamino-diphenyldisulfid auf ihre, die Polymerisation auslösende Wirkung untersuchten.

Was geschieht nun während der Polymerisation, wie kommt diese zustande und wie wirken die einzelnen Akzeleratoren ? Um eine Doppelbindung für die Polymerisation reaktionsbereit zu machen, muß diese durch einen Katalysator angeregt und aktiviert werden. Als Katalysatoren verwendeten wir Peroxyde, welche imstande sind, unter der Einwirkung von Wärme oder unter sonstigen Einflüssen freie Radikale zu bilden, d. h. also Stoffe, die mindestens ein Atom mit einem freien Elektron in der äußeren Schale besitzen. Wenn ein so gebildetes freies Radikal sich an eine polymerisierbare organische Verbindung mit einer endständigen Methylengruppe anlagert, so bildet sich eine Additionsverbindung, die wiederum ein freies Radikal darstellt und an die

sich wieder Doppelbindungen anlagern können. Die Polymerisation schreitet nun solange fort, bis durch ein Ereignis dem freien Elektron der Additionsverbindung ein Partner verschafft wird. Die polymerisierte Kette verliert dadurch ihren Charakter als freies Radikal, weil sich eine kovalente chemische Bindung ausbildet. Für die Methakrylatpolymerisation zeigt Abb. 2, wie die Radikalbildung und Polymerisation vor sich gehen kann.

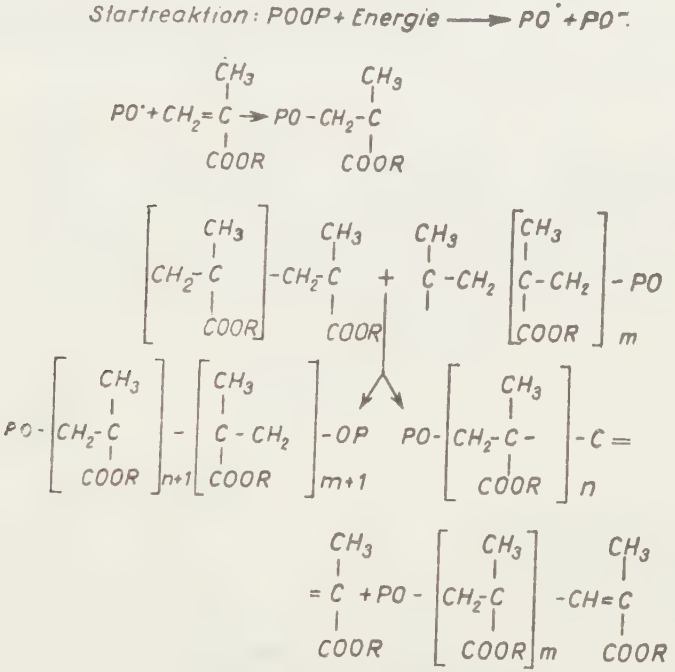


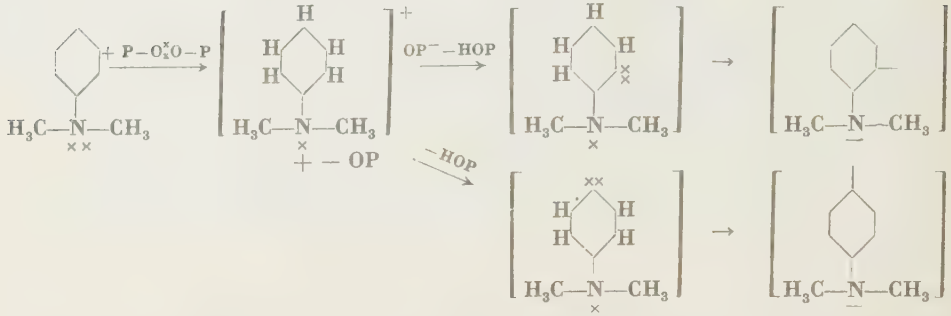
Abb. 2. Polymerisationsverlauf bei Methakrylat

Bei verschiedenen Verwendungsarten ist es jedoch nicht wünschenswert Wärme zuzuführen, sondern die Polymerisation soll bei Zimmertemperatur verlaufen.

Da uns der Reaktionsmechanismus, der zwischen Dimethylanilin und Peroxyd verläuft, nicht bekannt war, nahmen wir zunächst an, daß das tertiäre aromatische Amin durch die Elektronen des einsamen Elektronenpaars am Stickstoffatom den Zerfall des Peroxyds erwirkt und daß die hierbei entstehenden Aminium-RadikalKationen [16] dann zu Verbindungen mit Farbstoffcharakter zusammentreten, d. h. Verfärbung des Kunststoffes bewirken.

Es lag deshalb nahe, die reaktionsfähigsten Stellen des Benzolmoleküls im Dimethylanilin, nämlich die para- und die ortho-Stellung zu substituieren. Die Anordnung der Versuche wird im experimentellen Teil näher erläutert.

Einwirkung des Peroxyds auf das tertiäre aromatische Amin

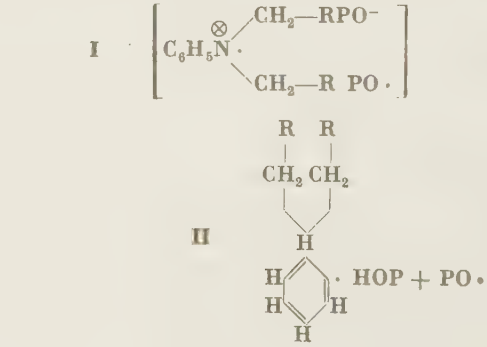


Die zur Polymerisation verwendeten Verbindungen sind in Tabelle I nach ihrer verfärbungsvermindernden Wirkung zusammengestellt. Es zeigt sich also, daß durch Substitution der reaktionsfähigsten Stellen des Benzolmoleküls eine Verfärbungsverminderung im Kunststoff bewirkt werden kann, wodurch nur eine geringe Verlangsamung der Polymerisationsgeschwindigkeit zu bemerken ist [11, 17].

Tabelle I

Akzelerator	Lichteinwirkung
Dimethylanilin	Polymerisate von brauner Farbe
p-Dimethylaminobenzoesäure p-Dimethylaminobenzaldehyd p-Dimethylaminobenzoesäuremethylester p-Dimethyltoluidin p-Dimethylamino-o-cymol Dimethylamino-p-cymol	↓ Polymerisate farblos

Dieses Ergebnis stimmt durchaus mit den Betrachtungen von HORNER und KIRMSE [17] überein. Sie konnten kinetisch das Entstehen und die Zersetzung von den radikalischen Zwischenprodukten I nachweisen. Vom tertiären Amin gehen als Primärschritt Elektronen auf das Peroxyd über.



PO⁻ = Benzoation

Nun löst sich aus der o- oder p-Stelle unter Mitwirkung des Benzoations ein Proton ab und gleichzeitig verschiebt sich im zurückbleibenden Molekülrumpf die Radikalstelle vom Stickstoff zum Kohlenstoff, II. Damit wird neben dem Peroxydradikal auch das Aminiumradikal zur Polymerisationsauslösung befähigt. Ist keine Möglichkeit zur Polymerisation gegeben, so kann sich das Benzoylradikal an das Aminiumradikal anlagern. Tertiäre aromatische Amine ergeben besonders leicht Aminiumradikale, denn ihre Ionisierungsenergie ist, wie WATANABE [18] feststellen konnte, sehr gering.

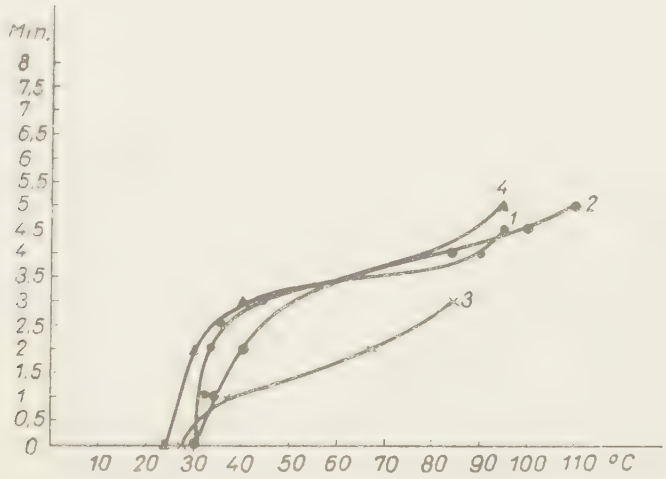


Abb. 3. Polymerisation von Methakrylaten mit einigen aromatischen tertiären Aminen und Peroxyd.

Kurve 1 Dimethylanilin und Peroxyd
2 p-Dimethylaminobenzaldehyd und Peroxyd
3 p-Dimethyltoluidin und Peroxyd
4 p-Dimethylamino-o-isopropyltoluol

Die Abhängigkeit der Polymerisationstemperatur von der Zeit, welche ja ein Maß für die Polymerisation selbst darstellt, wird in Abb. 3 für einige der in der Tabelle I angeführten Verbindungen angegeben.

Vergleicht man die in Abb. 3 aufgezeichneten Werte mit den von BREDERECK u. Mitarbeitern [10] angegebenen, so findet man, daß die sich vom Dimethylanilin ableitenden Homologen eine größere polymerisationsauslösende Wirkung als die Sulfinsäuren oder α-Oxysulfone aufweisen.

Aus Abb. 3 geht ferner hervor, daß Substituenten in dem Molekül des Dimethylanilins die akzelerierende Wirkung in der Weise verändern, daß Methylgruppen in p- oder o-Stellung die Radikalbildung des Peroxyds steigern, Äthyl- oder Isopropylgruppen dagegen herabsetzen, aber dafür die Polymerisation bei niederen Temperaturen anspringen lassen. In diesem Zusammenhang wird besonders auf eine Arbeit von HORNER u. SCHERF [12] hingewiesen, die den

Einfluß in p-Stellung verschieden substituierter Dimethylaniline auf die Peroxydzersetzung untersuchen. Sie stellten zusammen mit HERTEL u. LÜHRMANN [13] fest, daß Substituenten, denen man in den verschiedenen Farbstofftheorien einen bathochromen Einfluß zuordnet, bei der Peroxydzersetzung infolge ihres einsamen Elektronendubletts als Elektronenspender wirken, p-Substituenten des Dimethylanilins beschleunigen daher im allgemeinen die Polymerisation. Diese z. T. nur theoretischen Ergebnisse konnten wir durch unsere Experimente bestätigen. Während BREDERECK u. Mitarbeiter [14] Salze von Sulfinsäuren mit primären und sekundären Aminen, sowie α-Oxy-

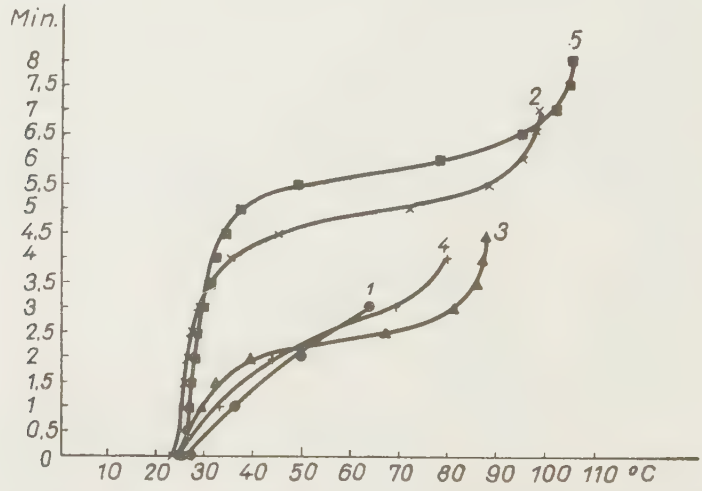


Abb. 4. Die polymerisationsauslösende Wirkung von tertiären aromatischen Aminen zusammen mit einigen Schwefelverbindungen und Peroxyd.

Kurve 1 Dimethylanilin + Benzolsulfonmethylalkohol
2 Dimethyanilin + Benzolsulfonmethylalkohol + Thioglykol
3 p-Dimethylamino-o-isopropyltoluol + Benzolsulfonmethylalkohol
4 Dimethylanilin + Thoglykol
5 Dimethylanilin + Laurylmerkaptan

und α-Aminosulfone zusammen mit anderen Komponenten bei niederen Temperaturen als wirksame Startsysteme für Polymerisationen verwendeten, lockte es uns, tertiäre Amine, vor allem Dimethylanilin und seine Homologen in Mischung mit α-Oxysulfonen oder Thioverbindungen auf ihre polymerisationsauslösende Wirkung zu untersuchen. Von den Thioverbindungen wurden vor allem Thioglykol und einige Thioäther untersucht. Außerdem wurden Versuche mit dem von PROFFT u. BUCHMANN [15] hergestellten p-Cymol-2-merkaptan durchgeführt, allerdings mit negativem Ergebnis. Da bekanntlich Thioalkohole und Thioäther pro Schwefelatom 2 einsame Elektronenpaare besitzen, so war anzunehmen, daß diese Verbindungen den Zerfall des Peroxyds anregen. Dies ist auch in der Tat der Fall. Sulfonsäureverbindungen katalysieren den Per-

oxydzerfall nicht. Hier sind die Elektronendubletts durch semipolare Bindung an den Sauerstoff des Sulfons in ihrer Wirkung gehemmt. Die Ergebnisse der Untersuchungen sind in Abb. 4 zusammengetragen. Sie zeigen, daß besonders solche Thioverbindungen mit einer niedrigen Anzahl C-Atome die Polymerisation beschleunigen. Außerdem zeigen die Versuche, daß ein Zusatz von Thioglykol oder Benzolsulfonmethylalkohol zum Akzeleratorsystem Dimethylanilin-Peroxyd die bei der Polymerisation mit Dimethylanilin-Peroxyd allein auftretenden starken Verfärbungen völlig beseitigt und auch in bezug auf

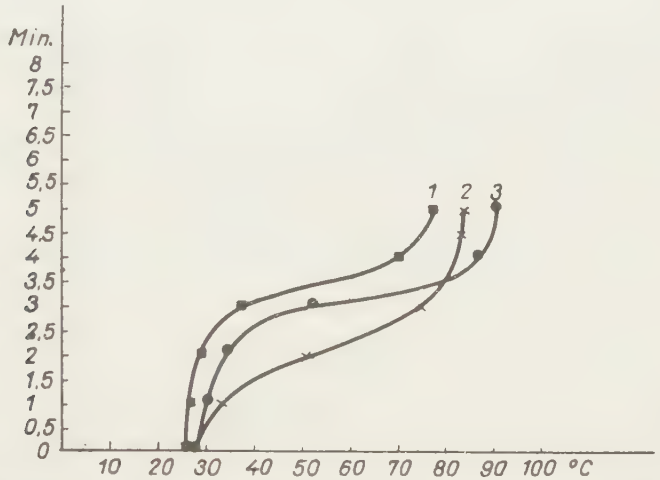


Abb. 5. Der Einfluß von Alkoholen als Lösungsvermittler bei der Polymerisation von Methakrylsäuremethylester mit Dimethylanilin, Thioglykol und Benzolsulfonmethylalkohol.

Kurve 1 unter Zusatz von Hexantriol
2 unter Zusatz von Glykol
3 unter Zusatz von Alkohol absol.
4 unter Zusatz von Glycerin

Härte und Elastizität bessere Produkte erhalten werden. BREDERECK u. Mitarbeiter [10] konnten feststellen, daß ein Zusatz von Monoalkoholen die Polymerisationszeit wesentlich verkürzt. Wir dehnten diese Untersuchungen auch auf Di- u. Trialkohole aus und konnten feststellen, daß sie in ihrer Wirksamkeit die niederen Monoalkohole noch übertreffen. Allerdings wird auch hier, wie bei den Monoalkoholen der Effekt mit wachsender Kohlenstoffkette geringer. Die Ergebnisse sind in Abb. 5 dargestellt.

Dabei kommt den Alkoholen eine Lösungsvermittlung zu, die die mit einander reagierenden Substanzen zu einer erhöhten Reaktionsbereitschaft führt.

Unter den bisher beschriebenen tertiären Aminen wurden auch noch die folgenden untersucht :

Dimethylaminocyklohexan, Pyridin, Tribenzylamin und verschiedene sekundäre und primäre Amine. Alle diese Verbindungen beschleunigen die Polymerisation nicht. Die primären und sekundären Amine inhibieren im Gegenteil die Polymerisation, da sie mit dem Peroxyd Umsetzungsprodukte bilden. So entsteht z. B. aus Anilin und Benzoylperoxyd als Hauptprodukt Benzanilid, wie SCHWENK [16] feststellen konnte. Dieses Benzanilid entzieht sich der weiteren Einwirkung von Peroxyd. Als Nebenprodukt konnte SCHWENK noch Azobenzol finden. Sekundäre Amine werden durch Peroxyd, wie GAMBARJAN [19] fand, in o-acylierte Hydroxylamin-Derivate überführt.

Tribenzylamin wirkt infolge sterischer Hinderung nicht polymerisationsbeschleunigend. Die 3 Benzylreste verwehren dem Sauerstoff des Peroxyds den Zutritt zum freien Elektronenpaar des Stickstoffs.

Durch den Einbau eines Stickstoffatoms anstelle von Kohlenstoff in das Benzolmolekül erhält letzteres bekanntlich stark basische Eigenschaften, die dadurch bedingt sind, daß das Stickstoffatom ein freies Elektronenpaar besitzt und dadurch Wechseleinwirkungen durch einen sogenannten Elektronensog mit den Wasserstoffatomen innerhalb des Moleküls möglich sind (Abb. 6).

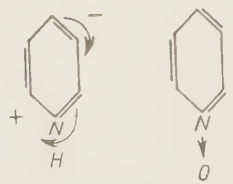


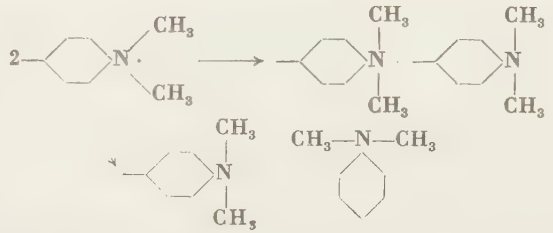
Abb. 6

Auf Grund dieser Tatsache müßte man annehmen, daß Pyridin als tertiäres Amin zusammen mit Peroxyden ein guter Polymerisationsbeschleuniger sein könnte. Dies ist aber nicht der Fall, weil das Stickstoffatom im Pyridin bestrebt ist, seinen elektropositiven Charakter auszugleichen, indem es Sauerstoff unter Bildung von Pyridin-N-oxyd sehr fest aufnimmt. Durch diese Sauerstoffaufnahme wird das einsame Elektronenpaar des Stickstoffs im Pyridin in den Kern zurückgestoßen und dadurch der charakteristische Elektronenzustand im tertiären Amin aufgehoben [22]. Aus diesem Grunde bewirkt das Pyridin und seine Derivate keine Polymerisationsbeschleunigung.

Die Unwirksamkeit des Dimethylaminocyklohexans als Beschleuniger für Polymerisationsvorgänge wird klar, wenn man den für Dimethylanilin von HORNER und Mitarbeiter aufgestellten Reaktionsmechanismus betrachtet, an dem naturgemäß auch die π-Elektronen des Aromaten selbst mitbeteiligt sind. Die Hypothese des Aminiumkations erklärt außerdem die Verfärbung der durch Dimethylanilin-Peroxyd polymerisierten Produkte, indem sich

nämlich in p- und o-Stellung solche Aminiumkationen oder besser Aminiumradikale zu farbstoffähnlichen Gebilden aneinanderlagern können.

Die dialkylierten aromatischen Amine werden dabei oxydativ entalkyliert, wobei nach HORNER [20] durch Sekundärreaktionen Triphenylmethan-Farbstoffe entstehen können, was darauf beruht, daß das Elektronen-Oktett am Stickstoff abgebaut wird [21]. In diesem Falle sind die Bindungsverhältnisse am Stickstoff derart gelockert, daß es nur noch geringer Impulse bedarf, um die Kohlenstoff-Stickstoffbindung zu spalten, wodurch für Folgereaktionen (Radikal- und Farbstoffbildung) der Weg geöffnet ist.



Sind nämlich die reaktionsfähigen p- und o-Stellen im Benzolring durch aliphatische Gruppen besetzt, oder werden die gebildeten Aminiumradikale durch freie Elektronen von Merkaptanen oder α-Oxysulfonen abgefangen, so tritt keine Verfärbung des Polymerisates mehr ein, wie aus Tabelle I hervorgeht; denn eine Radikalaneinanderlagerung kann nicht mehr stattfinden.

Zum Schluß möchte ich noch sagen, daß die Arbeiten, über die hier berichtet wurden, in einem mittleren Produktionsbetrieb und nicht in einem Forschungsinstitut durchgeführt wurden. Aus diesem Grunde mußte auf manche eingehendere wissenschaftliche Durchdringung verzichtet werden. Ich hoffe aber trotzdem, Ihnen mit meinen Ausführungen einen Einblick in unsere Arbeiten gegeben zu haben.

Beschreibung der Versuche

1. 5 g Methakrylsäuremethylester wurden mit 0,0554 g Dimethylanilin und mit 7 g polymerem Methakrylsäuremethylester, der 4% Dibenzoylperoxyd enthielt, gemischt, angeteigt und in der Kälte polymerisiert. Anstelle von Dimethylanilin wurden dann in gleicher Menge auch die Homologen des Dialkylanilins deren p-Stellung besetzt ist, z. B. p-Dimethylaminobenzaldehyd, p-Dimethylaminobenzoesäure und deren Methylester sowie Dimethyltoluidin, o-Isopropyl-p-Dimethyltoluidin und Dimethylamino-p-cymol zum monomeren Methakrylsäureester zugesetzt.

2. 8 g Methakrylsäuremethylester wurden mit 0,0830 g Dimethylanilin, 0,0960 g Thioglykol und 0,2 g Benzolsulfonmethylalkohol versetzt und mit 10 g polymerem Methakrylsäuremethylester, der 4% Peroxyd enthielt, in der Kälte polymerisiert. Anstelle von Dimethylanilin wurden auch, wie im 1. Versuch, die angegebenen Homologen des Dimethylanilins verwendet.

3. Anstelle von Thioglykol wurden auch Laurylmerkaptan, p-Cymol-2-merkaptan [15]. und Xantogenamid eingesetzt und festgestellt, daß diese Verbindungen eine inhibierende Wirkung auf die Polymerisation ausüben.

Am Schluß meiner Ausführungen ist es mir eine angenehme Pflicht, meinen Mitarbeitern Frl. SCHARF und Frl. WEISE für ihre mühevolle experimentelle Kleinarbeit zu danken.

ZUSAMMENFASSUNG

Ungesättigte organische Verbindungen, z. B. Vinyl-, Akryl-, Methakryl- und Styrolderivate werden von Redoxsystemen — nach verschiedenen Verfahren — polymerisiert [1]. Das gemeinsame Merkmal dieser Verfahren besteht darin, daß ein Oxydationsmittel und ein Reduktionsmittel gleichzeitig auf die zu polymerisierende Komponente einwirken. Dabei wird das Oxydationsmittel durch das Reduktionsmittel in ein Ion und in ein Radikal gespalten. Letzteres bringt dann die Polymerisation in Gang.

Wir haben uns mit dem System Peroxyd — tertiäres Amin — organ. Schwefelverbindung in der Absicht befaßt, einwandfreie, unverfärbte Polymerisate, vor allem auf dem Gebiet der Methakrylate bei niedrigen Temperaturen zu erhalten und gleichzeitig etwas über den Reaktionsmechanismus zu erfahren.

LITERATUR

1. Küchler: Polymerisationskinetik (Springer Verlag, Berlin), 1951, S. 151.
2. F. P. 883 679.
3. Patentanmeldung 39c, 25/01, R 2060.
3a Mondvai, Géczy: Acta Chim. Hung. **10,** 111 (1956).
4. Bredereck, Bäder: Chem. Ber. **87,** 129 (1954).
5. D. B. P. 861 156.
6. Helv. Chim. Acta, **31,** 1624 (1948).
7. Chem. Ber. **88,** 41 (1955); Chem. Ber. **87,** 129 (1954).
8. Die aliphatischen Sulfinsäuren stellten wir nach der Vorschrift v. R. S. Johnson: Diss. Urbana, Illinois, 1948, dar.
9. Liebigs Ann. Chem. **573,** 35 (1951).
10. Makromolekulare Chemie, **12,** 100 (1954).
11. Diese Erkenntnisse führten zu verschiedenen Patentanmeldungen.
12. Horner, Scherf: Liebigs Ann. Chem. **573,** 45 (1951).
13. Z. Elektrochem. **45,** 405 (1939); Z. Physikal. Chem. (B) **23,** 281 (1933).
14. DBP 9 13 477, 916, 733 u. 917 052.
15. Profft, Buchmann: Chem. Techn. **7,** 138 (1955).
16. Horner: Dissertation Frankfurt a. M. 1950; Horner, Schwenk: Liebigs Ann. Chem. **566,** 69 (1950).
17. Horner, Kirmse: Liebigs Ann. Chem. **597,** 20 (1955).
18. Watanabe: J. Chem. Soc. **26,** 1773 (1957).
19. Chem. Ber. **58,** 1775 (1925); Chem. Ber. **60,** 390 (1927).
20. L. Horner, O. H. Basedow: Liebigs Ann. Chem. **612,** 108/1958.
21. L. Horner: Z. angew. Chem. **62,** 359 (1950).
22. W. Strubell, H. Baumgärtel: Journ. f. prakt. Chem. **6,** 115 (1958).

POLYMERIZATION AT LOW TEMPERATURES

W. STRUBELL

(Research Laboratory of VEB Dentalchemie, Leipzig)

Summary

Unsaturated organic compounds as vinyl, acryl, methacryl and styrene compounds can be polymerized with different methods by using redox systems. These methods have the common feature that the components to be polymerized are simultaneously attacked by an oxidizing and a reducing agent. In the course of this action, the oxidizing agent is splitted by the reducing agent into an ion and a radical, which latter actually initiates the process of polymerization.

The author dealt with the peroxide system : tertiary amine : organic sulphur compound in detail, in order to make the preparation of defectless, colourless polymerizates at low temperature possible, mainly in the field of methacrylates, and at the same time to obtain certain informations as regards the mechanism of reaction.

ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ ПРИ НИЗКИХ ТЕМПЕРАТУРАХ

В. ШТРУБЕЛЛ

(Исследовательская лаборатория завода зубоврачебной химии ВЕБ, г. Ляйпциг)

Резюме

Непредельные органические соединения, как например виниловые, акриловые, метакриловые и стироловые соединения, с помощью различных приемов можно полимеризовать окислительно-восстановительными системами. Общей характерной чертой этих приемов является то, что на полимеризуемые компоненты одновременно влияют окислительный и восстановительный агенты. В результате этого восстанавливающий агент расщепляет окисляющий агент на ион и на радикал, а этот последний начинает затем процесс полимеризации.

Автор детально занимался системой перекись-третичный амин-органическое серусодержащее соединение с целью получения при низкой температуре безупречного, бесцветного полимеризата, в первую очередь в области метакрилатов, и одновременно с целью получения некоторых сведений на счет механизма реакции.

Wolfgang STRUBELL, Hermann—Liebmann-Str. 19, Leipzig O 5, DDR.

SESQUITERPENISCHE VERBINDUNGEN MIT EINEM ZEHNGLIEDRIGEN RING

ARCTIOPICRIN UND GERMAKRON

M. Suchý, V. Herout und F. Šorm

(Institut für Chemie der Tschechoslowakischen Akademie der Wissenschaften, Prag)

Eingegangen am 2. Juni 1958*

Es sollen hier einige Ergebnisse zusammengefaßt werden, die wir in der Abteilung für Naturstoffe unseres Instituts im Rahmen unserer Untersuchungen über Sesquiterpenische Verbindungen mit einem zehngliedrigen Ring bezüglich der Struktur des Arctiopicrins und des Germakrons erzielen konnten.

Arctiopicrin ist ein Esterlacton aus der Pflanze *Arctium minus*, welches zuerst Cavallito, Bailey und Kirchner [1, 2] isoliert haben und vor allem auf bakterizide Wirkung untersuchten. Abraham, Crowfoot und Joseph [3] haben für diese Verbindung eine — unserer Meinung unrichtige — Summenformel von $C_{18}H_{24}O_6$ ermittelt. Nach Angaben dieser Forscher ist die Verbindung ein Lacton, das eine isolierte und eine mit dem Lacton-Carbonyl konjugierte C,C-Doppelbindung, ferner zwei freie und eine veresterte Hydroxygruppe, enthält.

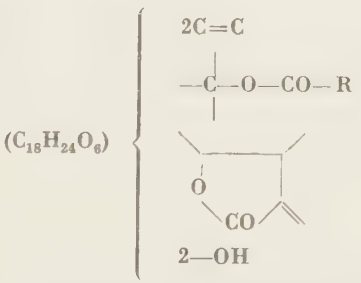


Abb. 1. Teilformel des Arctiopicrins (Cavallito u. Mitarb.)

Wir haben diese Verbindung in unserer bereits veröffentlichten ersten Arbeit [4] Arctiopicrin benannt und festgestellt, daß diesem in der Wirklichkeit die Summenformel $C_{19}H_{28}O_6$ zukommt.

* Vorgetragen von M. Suchý auf der Jubileumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 15. Mai 1958.

Arctiopicrin ist, wie auch die anderen Sesquiterpenlactone mit einer an das Lacton-Carbonyl konjugierten $C=CH_2$ Gruppe unbeständig, bzw. leicht polymerisierbar. Aus diesem Grunde haben wir zunächst sein hydriertes Derivat untersucht.

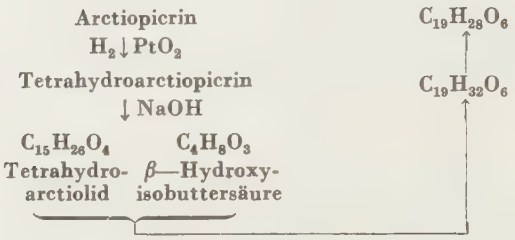


Abb. 2

Einfache Hydrierung führt das Arctiopicrin in ein Tetrahydroderivat über. An diesem konnte festgestellt werden, daß Alkali die Verbindung zu einem Tetrahydrolacton und β-Hydroxyisobuttersäure aufspaltet. Diese Säure war bisher aus Naturstoffen noch nicht isoliert worden. Arctiopicrin ergab bei gleicher Behandlung ebenfalls β-Hydroxyisobuttersäure und daneben das ungesättigte Lacton Arctiolid.

Arctiolid enthält [5] nach seinem I. R. Spektrum einen γ-Lactonring, der mit einer der zwei C,C-Doppelbindungen — wie aus seiner leichten Polymerisierung zu schließen blieb — konjugiert zu sein scheint. Die Verbindung enthält ferner ein sekundäres (mit Chromsäure zu Oxogruppe oxydierbares) und ein tertiäres (gegen Chromsäure beständiges) Hydroxyl. Letzteres schien sich in Allyllage zu der zweiten C,C-Doppelbindung zu befinden, denn es kann aus der Verbindung durch Hydrierung leicht entfernt werden, und polymerisiertes Arctiopicrin ergibt bei oxydativem Abbau u. a. auch Methylbernsteinsäure.

Die Ringgliederzahl und die gegenseitige Lage der funktionellen Gruppen des Arctiopicrins versuchten wir zunächst aus dem I. R. Spektrum einiger ketonischen Derivaten zu ermitteln. Die Lage des Ketonmaximums sprach eindeutig für einen mittelgroßen Ring. Dies bestätigte sich durch Dehydrierung der Verbindung, wo ein Gemisch von Naphthalinderivaten und Chamazulen erhalten wurde.

Das monocyclische Arctiopicrin ergibt bei sorgfältiger Hydrierung in Eisessig in der Gegenwart von Perchlorsäure ein durch transannulare Wasserabspaltung entstehende bicyclische Hydroxylacton $C_{15}H_{24}O_3$, welches anschliessend dehydrogeniert 1-Methyl-7-äthylnaphthalin liefert. Damit ergibt sich eindeutig, daß Arctiopicrin einen zehngliedrigen Kohlenstoffring besitzt. (In dieser

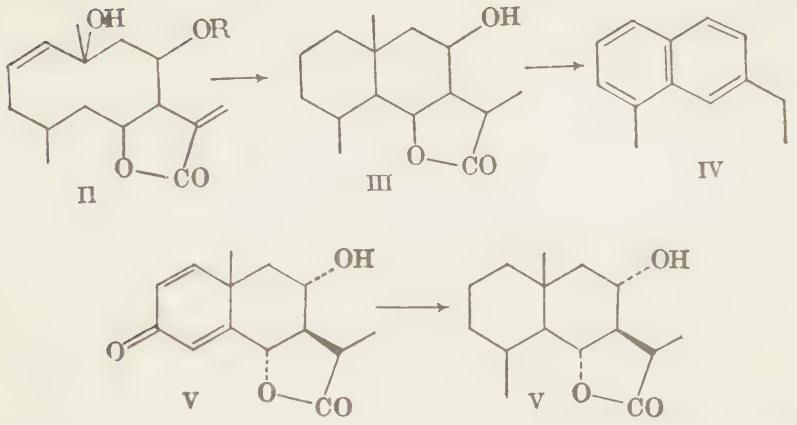


Abb. 3. **II**: Arctiopicrin, **III**: Hydroxylacton $C_{15}H_{24}O_3$, **IV**: 1-Methyl-7-Äthyl-naphthalen
V: Artemisin Hydroxylacton $C_{15}H_{24}O_3$

Reaktion wurde der Säurerest durch Hydrogenolyse abgespalten.)

Diese Ergebnisse [6] ließen darauf schließen, daß der Lactonring und das Hydroxyl in dem aus Arctiopicrin erhaltenen bicyclischen Hydroxylacton sich in derselben Lagen befinden, wie im Artemisin (I). Tatsächlich ergab die Clemmensen-Reduktion des Artemisin das gleiche Hydroxylacton.

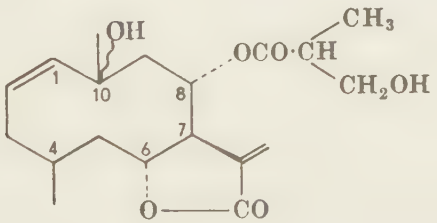
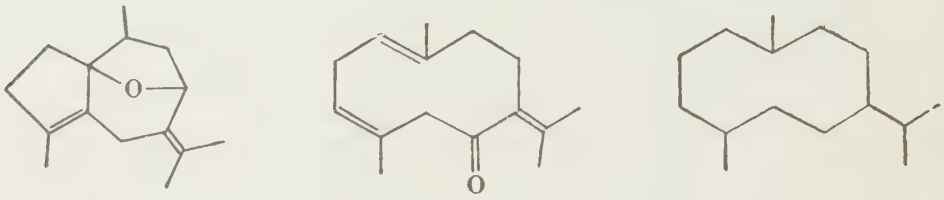


Abb. 4

Hieraus ergibt sich auch die Raumstruktur des Arctiopicrins, denn die absolute Konfiguration des Artemisins ist bereits bekannt [7]. Arctiopicrin und Artemisin dürften an ihren Kohlenstoffatomen 6,7,8 die gleiche Konfiguration besitzen, während die Konfiguration des Kohlenstoffs 4 des Arctiopicrins sich dadurch zu erkennen gibt, daß polymerisiertes Arctiopicrin bei Chromsäureabbau L(—)-Methylbernsteinsäure liefert. Somit bleibt im Arctiopicrin nur die Konfiguration des Kohlenstoffatoms 10 vorläufig unbekannt.

Wir führten gleichzeitig auch unsere Arbeiten über das monocyclische ungesättigte sesquiterpenische Keton Germakron weiter, in Zusammen-

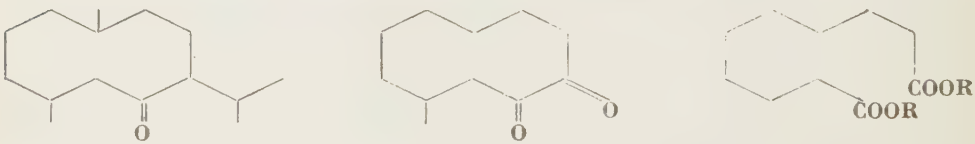
arbeit mit unseren bulgarischen Kollegen I. Ognjanov und D. Ivanov von der Universität Sofia.



II III IV

Abb. 5

Diese Verbindung wurde bereits von einer Reihe von Forschern untersucht, die sie Germacrol benannt haben. Treibs schreibt ihr Struktur **II** zu. Wir kamen auf Grund einer Reihe chemischer und physikalischer Beweise zu dem Schluß [8,9], daß der Verbindung in Wirklichkeit die Struktur **III** zukommt, also ein Grundskelett **IV**, der noch bis von Kurzem in der Natur unbekannt war, und dessen wir bereits den dritten Representanten im Germakron aufgefunden haben. Die ungewöhnliche Struktur der Verbindung konnte von uns auf eindeutigem Wege ermittelt werden [10, 11] (Abb. 6).



V VI VII

Abb. 6

Wir haben Tetrahydrogermakron **V** zunächst zu einem gelben α-Diketon **VI** und dieses anschließend zu der Dikarbonsäure **VII** oxydiert, welch letztere dann auf eindeutigem Wege auch synthetisch erhalten wurde [10]. Zu diesem Zweck wurde Pentan-3-on-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäureester mit Methylmagnesiumbromid umgesetzt und dann mit salzsaurem Methanol zu 3-Methyl-Δ^2-penten-$\alpha.\alpha'$-dicarbonsäure verwandelt. Die Reduktion über Platinoxyd ergab zwei stereoisomere Säuren, deren Halbester gemischt elektrolysiert zu dem Dimethylester $\beta.\gamma'$-Dimethylsebacinsäure zusammentraten. Das Dianilid der Säure ergab mit jenem der aus dem Germakron erhaltenen Säure keine Schmelzpunktserniedrigung. Auch waren die I. R. Spektra der beiden Säuren identisch. Damit ist die Zehngliedrigkeit des Kohlenstoffrings des Germakrons erwiesen (Abb. 7).

In einer weiteren Arbeit [11] haben wir auch die totale Synthese des Germakrans, d. h. des 1.7-Dimethyl-4-iso-propylcyclodecans, durchgeführt.

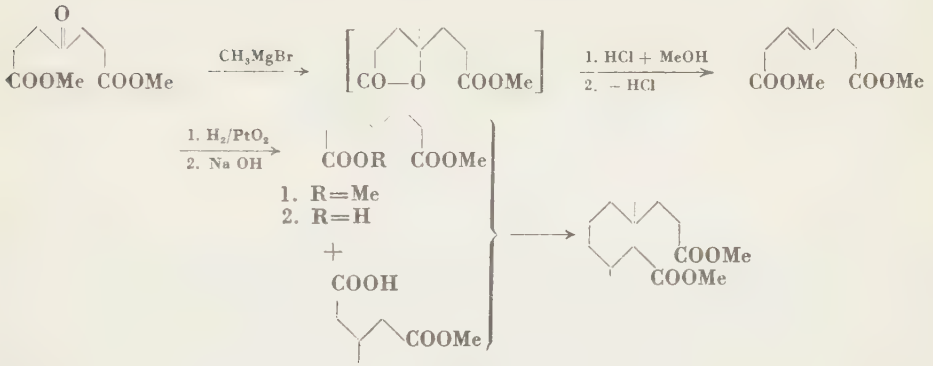


Abb. 7

Die Synthese geht aus Isobutyraldehyd aus, der zunächst mit zwei Mol Cyanacetamid kondensiert wird. Die anschließende Verseifung ergibt die entsprechende Dicarbonsäure, die sich mit Lithiumaluminiumhydrid zu 4-Isopropylheptan-$\alpha.\omega$-diol reduzieren ließ. Kondensation des letzteren mit Methylmalonester, anschließende Decarboxylierung und schließlich ARNDT—EISTERT Reaktion des Kondensationsproduktes ergab den Dimethylester der $\alpha.\beta$-Dimethyl-δ-isopropylsebacinsäure. Dies konnte auf dem Wege einer innermolekularen Acyloinkondensation in ein Oxydecanon überführt werden, welches nach CLEMMENSEN reduziert den entsprechenden Kohlenstoff ergab. Dieser erwies sich durch seinen physikalischen Konstanten und Infrarotspektrum in jeder Hinsicht identisch mit dem durch die vollständige Reduktion des Germakrons erhältlichen Germakran (Abb. 8).

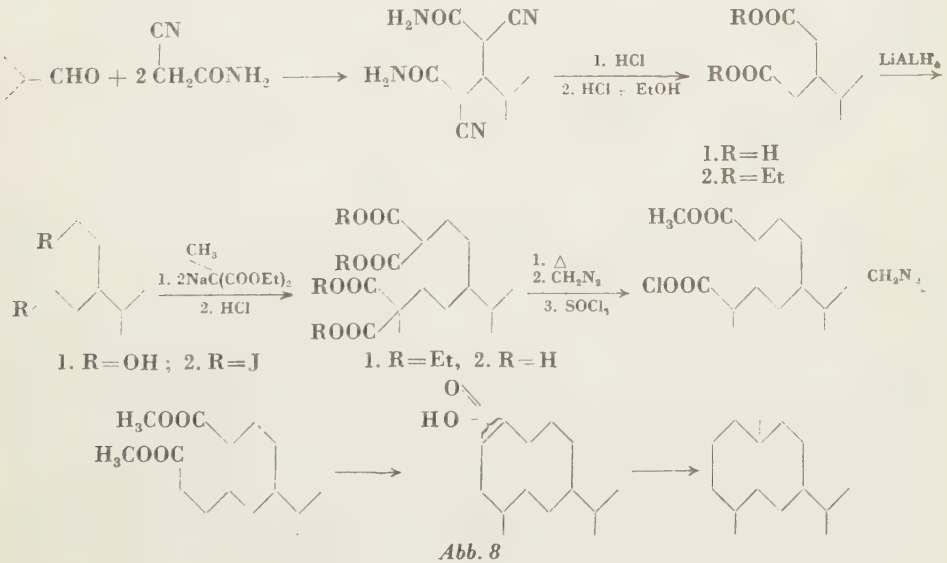


Abb. 8

Somit haben wir auch auf diesem Wege nachweisen können, daß in Naturstoffen außer neungliedrigen und elfgliedrigen Ringen (in dem Caryophyllen [12] bzw. Humulen [13]) zehngliedrige Ringe ebenfalls vorkommen.

ZUSAMMENFASSUNG

Von den früher studierten sesquiterpenischen Verbindungen gelang es nun den Verfassern, die Summenformel von Arctiopicrin durch den Beweis der Raumstruktur zu ergänzen. In der Hydroxylacton-Zweiringverbindung, die aus Arctiopicrin erhalten wurde, befinden sich nämlich der Lactonring und die Hydroxylgruppe in derselben Stellung, wie im Artemisin, dessen absolute Konfiguration bereits bekannt ist. Im Arctiopicrin und Artemisin verfügen die Kohlenstoffatome 6, 7 und 8 über die gleiche Konfiguration, während die Konfiguration des Kohlenstoffatoms 4 dadurch erwiesen wurde, daß man bei dem chromsauren Abbau des polymerisierten Arctiopicrins L(—)-Methylbernsteinsäure erhielt. Die Konfiguration des Kohlenstoffatoms 10 ist noch unbekannt. Der strukturelle Aufbau des Germacrans wurde durch eine Totalsynthese bewiesen, wo man aus Isobutyraldehyd ausging. Die Untersuchungen der Verfasser zeigten, daß außer den 9- und 11-gliederigen Ringen auch 10-gliederige Ringe in den natürlichen Stoffen vorkommen.

LITERATUR

1. CH. I. CAVALLITO, J. H. BAILEY, F. K. KIRCHNER: J. Am. Chem. Soc. **67**, 948 (1945).
2. CH. I. CAVALLITO, F. K. KIRCHNER: J. Am. Chem. Soc. **69**, 3030 (1947).
3. E. P. ABRAHAM, D. M. CROWFOOT, A. E. JOSEPH, E. M. OSBORN: Nature, **158**, 744 (1946).
4. M. SUCHY, V. HEROUT, F. ŠORM: Chem. listy, **50**, 1827 (1956); Collection, **22**, 1902 (1957).
5. M. SUCHÝ, M. HORÁK, V. HEROUT, F. ŠORM: Croatica Chem. Acta, **29**, 247 (1957); Chem. & Ind., **1957**, 894.
6. M. SUCHÝ, V. HEROUT, F. ŠORM: Chem. listy **52**, 2110 (1958).
7. M. SUMI: Proc. Japan Academy, **32**, 684 (1956).
8. I. OGNJANOV und andere: Chem. listy, **52**, 1163 (1958).
9. I. OGNJANOV und andere: Chem. & Ind., **1957**, 820.
10. M. SUCHÝ, V. HEROUT: Chem. listy, **52**, 1174 (1958).
11. M. SUCHY, F. ŠORM: Chem. listy, **52**, 1180 (1958).
12. L. DOLEJS, F. ŠORM: Chem. listy, **47**, 1849 (1953); Collection, **19**, 559 (1954).
13. F. ŠORM und andere: Chem. listy, **48**, 575 (1954); Collection, **19**, 570 (1954).

SESQUITERPENIC COMPOUNDS OF TEN-MEMBERED RING

Germacron and Arctiopicrin

M. SUCHÝ, V. HEROUT and F. ŠORM

(Institute of Chemistry, Czechoslovak Academy of Science, Prague)

Summary

Of the sesquiterpenic compounds studied earlier, the authors succeeded in complementing the overall formula of arctiopicrine, confirming its steric structure as well. Namely, the positions of the lactone ring and of hydroxyl are in the bicyclic hydroxylactone obtained from arctiopicrine just the same as in artemisine, the absolute configuration of which latter is already known. Carbon atoms 6, 7, 8 in arctiopicrine and artemisine are of an identical configuration, whereas the configuration of C_4 is cleared up by the observation that the decomposition by chromic acid of polymerized arctiopicrine yields L(—)-methylsuccinic acid. The configuration of C_{10} is unknown yet. The structure of germacran was established by total synthesis, starting from isobutyraldehyde. The investigations of the authors proved that in addition to nine- and eleven-membered rings, also ten-membered rings occur in natural substances.

СЕСКВИТЕРПЕНОВЫЕ СОЕДИНЕНИЯ, ОБЛАДАЮЩИЕ ДЕСЯТИЧЛЕННЫМ КОЛЬЦОМ

Арктиопикрин и гермакрон

М. СУХИ, В. ХЕРОУТ и Ф. ШОРМ

(Химический институт Чехословацкой Академии Наук, г. Прага)

Резюме

Установленную ранее суммарную формулу арктиопикрина авторам удалось пополнить доказательством пространственного строения. А именно: в двухкольчатом гидроксилактоне, полученном из арктиопикрина, лактоновое кольцо и гидроксильная группа находятся в том-же положении, как и в артемизине, абсолютная конфигурация которого уже известная. В арктиопикрине и артемизине 6, 7 и 8-ой углеродные атомы обладают одинаковой конфигурацией; конфигурация 4-го углеродного атома выясняется из того, что в результате разложения полимеризованного арктиопикрина хромовой кислотой получается L(—)-метил янтарная кислота. Конфигурация 10-го углеродного атома пока неизвестна. Строение гермакрана подтвердили тотальным синтезом, исходящи из изобутирового альдегида. В результате исследований авторов выяснилось, что в естественных вещетвах кроме 9-ти и 11-ти членных колец встречаются и 10-ти членные кольца.

Ing. Dr. Miloš Suchý
Dr. Vlastimil Herout
Dr. František Šorm

Na Cvičišti 2, Praha 6, ČSR.

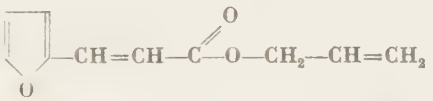
ÜBER DIE POLYMERISATION DES ALLYLFURYL-AKRYLATES DURCH INIZIIERUNG

A. Trifonow und I. Panajotow

(Chemisches Institut der Bulgarischen Akademie der Wissenschaften, Sofia)

Eingegangen am 7. Juni 1958*

Der Polymerisationsmechanismus des Allylfurylakrylats (im weiteren kurz mit AFA bezeichnet) ist von Interesse vor allem, weil sein Molekül



vier konjugierte Doppelbindungen sowie eine Allylgruppe enthält. Diese Verbindung könnte folglich auf verschiedene Weise polymerisieren: durch die Doppelbindung in dem Rest der Furylakrylsäure oder durch diejenige im Allylradikal. Natürlich könnte die Polymerisation auch gleichzeitig an beiden Stellen vor sich gehen. Dabei würden Polymeren mit mehr als einer Dimension entstehen. Ferner enthält dieser Ester auch eine reaktionsfähige Methylengruppe, deren Wasserstoffatom durch die Nachbarschaft der Ethylendoppelbindung labil ist. Schließlich wird AFA beim Stehen an der Luft dunkler, d. h. es reagiert leicht mit Sauerstoff.

Die spärlichen Untersuchungen über die Polymerisation von AFA [1] zeigen, daß beim Erwärmen des Monomeren zunächst ein in Benzol lösliches Polymer entsteht, das später in ein sprödes, in Benzol unlösliches Harz übergeht.

Eine thermische Polymerisation in »echter Form« ist nur in einer kleinen Anzahl von Fällen [2] nachgewiesen. In Wirklichkeit wird sie meistens von Spuren von Beschleunigern verursacht. Bei unsereren Versuchen zur Untersuchung der durch Peroxyd iniziierten Polymerisation von AFA — brachten wir Benzoylperoxyd (im weiteren BP) ins Monomere und unterwarfen es einer thermischen Zersetzung.

AFA wurde nach einer bekannten Methode [1] dargestellt und gereinigt. Es wurden Glasampullen mit bestimmten Mengen von AFA und BP beschickt, mit Stickstoff durchblasen und zuletzt zugeschmolzen. Der Umsetzungsgrad des Monomeren ins Polymere wurde bestimmt, indem ein gewogener Teil der erhaltenen viskosen Masse bzw. des festen Harzes in Benzol

* Vorgetragen von A. Trifonow auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 14. Mai 1958.

erwärmt wurde. Der ungelöste Rest wurde filtriert, mit Benzol gewaschen und unter Vakuum getrocknet. Durch Vermischen des Filtrats mit einem zehnfachen Volumen Äther wurde das in Benzol unlösliche Polymer ausgefällt.

Die durchgeführten Versuche zeigten, daß bei einem längeren Erwärmen des Monomeren bei Temperaturen über 100° dieses nur dunkler wird, ohne daß jegliche Bildung von löslichem und unlöslichem Polymer festzustellen wäre. (Abb. 1). Dies geschieht in merkbarem Maße erst um 180°. Dann über 200° erfolgt der Umsatz in bedeutenden Mengen; u. zw. geschieht dies plötzlich. Aus Abb. 1 ist auch zu ersehen, daß die Mengen des löslichen und unlöslichen

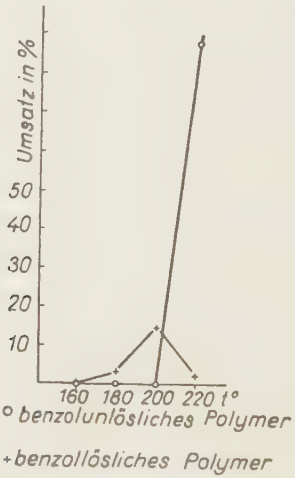


Abb. 1

Polymeren miteinander verbunden sind, d. h. mit Anwachsen der einen nimmt die andere ab.

Die Bildung des Polymeren unter den erwähnten Bedingungen wird vom Erscheinen großer Blasen im Harze, bzw. von einer Erhöhung des Druckes, welche einer Zersetzung mit Bildung gasförmiger Produkte eigen sind, begleitet. Es wurde ferner festgestellt, daß der Umsetzungsgrad des Monomeren (bei 220°) vom BP-Gehalt fast unabhängig ist und, daß der Zusammenhang zwischen beiden Größen keinen bestimmten Charakter besitzt. Diese Tatsache zeigt, daß in diesem Falle ein Mechanismus radikalartig iniziierter Polymerisation bekannten Typs sehr zweifelhaft erscheint.

Auch die hohen Temperaturen, ungewöhnlich für eine durch thermische Zersetzung eines Peroxyds iniziierte Polymerisation und das plötzliche Anwachsen des Umsetzungsgrades beweisen, daß der besprochene Fall den bekannten Polymerisationsmechanismen nicht angegliedert werden kann. Aus diesem Grunde nehmen wir an, daß hier der Polymerisationsmechanismus nicht direkt von den Zerfallprodukten des BP iniziiert wird, sondern daß sie mit dem Mono-

meren zunächst ein, der Temperatur gegenüber beständiges peroxydartiges Zwischenprodukt bilden, das erst durch höhere Temperaturen zersetzt wird und dadurch die Umsetzung iniziiert. Das wesentlichste in diesem Falle ist, daß die Oxydationswirkung des Peroxyds, bzw. des bei seinem Zerfall entstehenden Sauerstoffs (welche Wirkung auch andererseits [3] angenommen wird) in den Vordergrund tritt. Da in der Struktur des AFA auch eine α-Methylengruppe enthalten ist, läßt sich der Sauerstoff auf verschiedene Weisen in das sich bildende polymäre Zwischenprodukt eingliedern — außer in intramolekularen Peroxydbindungen kann er auch in Hydroperoxydgruppen eingeschlossen sein.

Das von uns angenommene Zwischenprodukt konnte durch Erwärmen des Monomeren mit einer großen Menge BP (bis 150 mg/ml) bei 150° unter Stickstoff dargestellt werden. Danach wurde der Inhalt der Ampulle mit einem zehnfachen Volumen Methanol vermischt und bis —75° C gekühlt. Gewöhnlich sind bei niedrigen Temperaturen die polymeren Peroxyde in Methanol unlöslich und kristallisieren aus diesem Medium aus. Die Peroxydproduktkriställchen wurden von der Flüssigkeit durch Absaugen mit Hilfe eines Schottfiltrierröhrchens vom Typ Emich abgeschieden. Dieses Produkt bildet ein braunes, in Benzol lösliches Öl, welches beim Stehen an der Luft dunkler wird und verharzt, wobei seine Löslichkeit abnimmt. Aus einer Kaliumjodidlösung scheidet es Jod aus.

Eine große Anzahl organischer Peroxyde, einschließlich solcher von polymerer Art, sind polarographisch aktiv. Auf diesem Wege ist eine Reihe von Stoffen untersucht worden, die den Sauerstoff nach dem Typ —C—C—OH, sowie nach dem Typ —CH_2—O—O—CH_2 gebunden enthielten. Dabei wurde festgestellt [4], daß die elektrochemische Reduktion an der Quecksilbertropfelektrode eine Charakteristik dieser Funktionsgruppen, sowie ihrer unmittelbaren »Strukturumgebung« liefert, aber die Verbindung als Ganzes zu beschreiben nicht vermag. Ferner wurde nachgewiesen, daß Verbindungen mit —C—O—OH-Gruppen thermisch beständiger sind und sich bei viel negativeren Potentialen (bei —0,61 bis —0,96 V) reduzieren als Verbindungen mit —CH_2—O—O—CH_2-Gruppen, deren polarographische Stufen schon am Beginn der Stromspannungskurven erscheinen. Die Stromspannungskurven des auf die angegebene Weise isolierten, peroxydischen Zwischenproduktes (Abb. 2a) enthalten drei, voneinander gut abgegrenzte Stufen ; im Einklang mit dem Angeführten zeigt dies, daß bei der Wechselwirkung zwischen AFA und BP, Produkte mit verschiedenartig gebundenem Sauerstoff — wahrscheinlich als —CH_2—O—O—CH_2 und als —C—O—OH — gebildet werden.

Da wir, wie schon erwähnt, annahmen, daß die Polymerisation des AFA von den Zerfallprodukten des peroxydischen Zwischenprodukts iniziiert wird, unternahmen wir auch Versuche, um uns zu orientieren, welche Peroxydbindungen dabei gespalten werden. Dazu wurden Bedingungen geschaffen, die

den Verlauf weiterer Polymerisationsvorgänge hemmen — es wurde in einer Benzollösung des peroxydischen Zwischenprodukts (dazu bei mäßigen Temperaturen) gearbeitet. Auf die Zersetzung schlossen wir aus den Änderungen, die dabei in den Stufen der Kurven i-E eintreten. Wie man aus den Kurven einer solchen Lösung sieht (Abb. 2b, c), verschwinden die ersten zwei Stufen praktisch gänzlich nach einer nicht zu langen (10-stündigen) Erwärmung bei 80°, während die dritte Stufe auch weiter unverändert bleibt. Aus diesem Grunde läßt sich annehmen, daß sich bei dem thermischen Zerfall der Sauerstoff leicht aus $—CH_2—O—O—CH_2—$ bildet, ohne daß dabei Polymerisation einsetzt. Die dritte Stufe dagegen, die der thermisch standhafteren, beim Einschließen von Sauerstoff in die α-Methylengruppe des AFA entstandenen

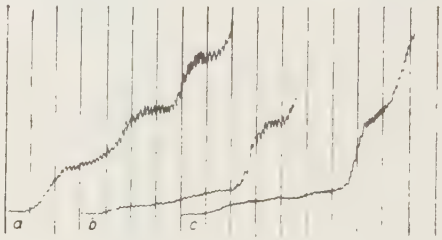


Abb. 2

Hydroperoxydgruppe entspricht, verändert sich nicht, weil sie bei dieser Temperatur nicht zerfällt.

Das Iniziierungsvermögen des isolierten peroxydischen Zwischenproduktes wurde untersucht, indem von AFA-Proben, beschickt mit bestimmten Mengen des Zwischenproduktes ausgegangen wurde. Beim Erwärmen bei 150°, d. h bei einer bedeutend niedrigeren Temperatur als 220°, trat Polymerisation tatsächlich ein — dazu in einer beträchtlichen Ausbeute (über 40%). Dies ist ein Hinweis, daß tatsächlich gerade das peroxydische Produkt mit —C—O—OH-Gruppen die Polymerisation iniziiert.

Da die ultraroten Absorptionsspektra wertvolle Hinweise auf die Struktur organischer Verbindungen bieten, wurden die Spektra des benzollöslichen, beim Initiator BP erhaltenen Polymeren (Abb. 3a), des isolierten Peroxydproduktes (Abb. 3b) und des Monomeren (zum Vergleich ; siehe Abb. 3d) mit Hilfe des ultraroten Spektrometers UR—10, Zeiss—Jena aufgenommen. Die Spektra der polymeren Produkte beweisen, daß der Furanring (Absorptionsbanden bei 14,85 und 15,65 cm^{-1}) infolge seiner Empfindlichkeit gegen hohe Temperaturen und Oxydationsmittel tiefgehenden Strukturänderungen unterliegt. Das Absorptionsmaximum bei 15,70 cm^{-1} kann der Bildung eines 5-atomaren Laktons oder Enolesters zugeschrieben werden. Das Spektrum zeigt ferner, daß die Polymerisation in einem viel höheren Grade durch die

Doppelbindung in dem Rest der Furylakrylsäure (Absorption bei 16,55 cm^{-1}) als durch die Äthylendoppelbindung im Allylrest, charakterisiert mit dem Absorptionsstreifen zwischen 9 und 10 cm^{-1}, verwirklicht wird. (Siehe Abb. 3a.) Das Absorptionsmaximum zwischen 34 und 35 cm^{-1} in dem Spektrum des Zwischenprodukts (siehe Abb. 3b) entspricht einer Hydroperoxyd- eventuell einer Hydroxydgruppe.

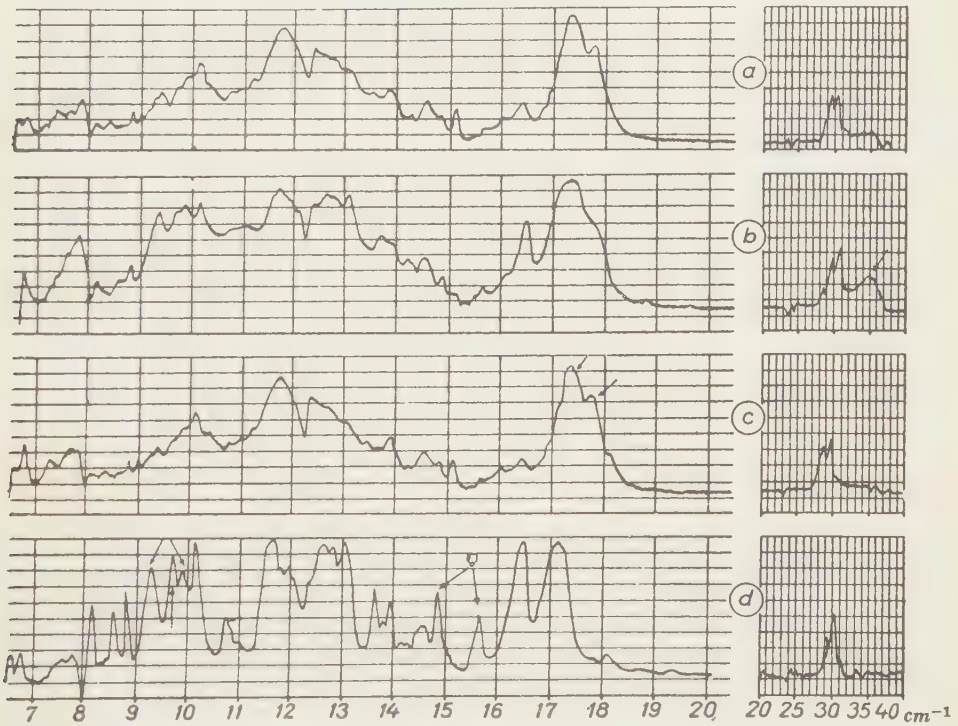


Abb. 3

Die beschriebenen Erscheinungen sprechen für ein ziemlich kompliziertes Bild der Polymerisation von AFA in Gegenwart von BP. Wie wir sahen, bestehen Hinweise, daß sie durch die Vermittlung peroxydischer Zwischenprodukte vor sich geht. Da aber die Spektra von Polymerisationsprodukten von AFA, die in Abwesenheit von Sauerstoff und BP erhalten wurden (siehe Abb. 3c), und diejenige der in Anwesenheit von BP dargestellten Produkte keine merklichen Unterschiede aufweisen, muß angenommen werden, daß parallel mit dem von uns vermuteten Mechanismus die Polymerisation in bedeutendem Grade auf eine gewisse Weise auch thermisch vor sich gehen müsse. Die Frage nach dem Polymerisationsmechanismus von AFA als Ganzes wird noch mehr durch die Unbeständigkeit des Furanringes unter den ange-

wandten Versuchsbedingungen verwickelt. Es ist möglich, daß sich Zerfall- oder Dislokationsprodukte bilden, deren Einfluß auf den weiteren Gang der Polymerisation kaum gedeutet werden kann.

Für das Aufnehmen und die Deutung der ultraroten Spektra sind die Verfasser Dr. J. PLIVA und Dr. M. HORAK zu aufrichtigem Dank verpflichtet.

ZUSAMMENFASSUNG

Beim Erwärmen des Allylfurylacrylats mit Benzoylperoxyd in einem Stickstoffstrom über 200° bildet sich ein Polymer in beträchtlichem Maße. Bei einer Temperatur von 220° ist der Konversionsgrad unabhängig vom Gehalt an Benzoylperoxyd. Verfasser sind der Meinung, daß diese Reaktion nicht als eine vom Peroxyd iniziierte Polymerisation angesehen werden soll, sondern eher so erklärt werden kann, daß ein Abbauprodukt des Benzoylperoxyds mit dem Monomer eine peroxydische Verbindung bildet, die nur bei höherer Temperatur zerfällt und dadurch die Umwandlung iniziiert. Es gelang den Verfassern dieses Zwischenprodukt herzustellen und sein infrarotes Spektrum aufzunehmen.

LITERATUR

1. BLICKE: Ber. **47**, 1352 (1924).
2. L. KÜCHLER: Polymerisationkinetik (Springer Verlag, Berlin, Göttingen), 1951, S. 95.
3. W. H. MCDOVELL, W. O. CENYON: Jour. Amer. Chem. Soc. **62**, 415 (1940).
4. O. D. SHREVE, M. R. HETHER, H. B. KNIGHT, D. SWERN: Analyt. Chem. **23**, 282 (1951).

POLYMERIZATION OF ALLYL FURYL ACRYLATE PROVOKED BY INITIATION

A. TRIFONOV and I. PANAIOTOV

(Institute of Chemistry, Bulgarian Academy of Sciences, Sofia)

Summary

On heating allyl furyl acrylate in a current of nitrogen with benzoyl peroxide, appreciable quantities of polymer already form over 200°. At a temperature of 220°, the conversion ratio of the monomer proved to be independent of the content of benzoyl peroxide. The authors are of the opinion that the reaction cannot be attributed to polymerization initiated by peroxide. Instead, one of the decomposition products of benzoyl peroxide forms a peroxide-like intermediate with the monomer. This intermediate decomposes only at higher temperatures, in this way initiating the conversion. The authors succeeded in preparing the presumed intermediate and in establishing its infrared spectrum as well.

ИНДУЦИРОВАННАЯ ПОЛИМЕРИЗАЦИЯ АЛЛИЛФУРИЛАКРИЛАТА

А. ТРИФОНОВ и И. ПАНАЙОТОВ

(Химический институт Академии Наук Болгарии, г. София, Болгария)

Резюме

При нагревании аллилфурилакрилата с перекисью бензоила в азотном токе выше 200° С образуется уже значительное количество полимеров. При 220° С частное превращения мономера не зависит от содержания перекиси бензоила. Согласно миению авторов реакцию нельзя считать полимеризацией, индуцированной перекисью. Считают, что один из продуктов разложения перекиси бензоила образует с мономером промежуточный продукт перекисного характера, который разлагается только при более высокой температуре и таким образом вызывае превращение мономера. Промежуточный продукт авторам удалось получить и снять его инфракрасный спектр.

Assen TRIFONOW
Iwan PANAJOTOW
Chem. Institut der Akademie der Wissenschaften, Sofia 13, Bulgarien.

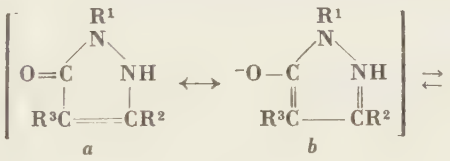
UNTERSUCHUNGEN ÜBER 3-AMINO-5-PYRAZOLONE

S. Veibel und S. Brøndum

(Organisch-chemisches Institut der Technischen Universität, Kopenhagen)

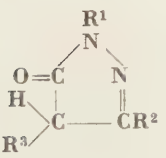
Eingegangen am 5. Juni 1958*

Durch einige frühere Untersuchungen [1, 2] haben wir gezeigt, daß die meisten 3-alkylsubstituierten Pyrazolone schwache Basen sind, die pK_a-Werte zwischen 2 und 3 haben, daß die basischen Eigenschaften sich nur dann zeigen, wenn die Struktur I durch Substitution am N^2 gesichert ist oder jeden-

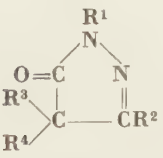


a *b*

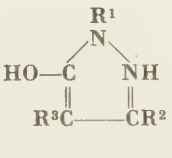
I



II



III



IV

falls nicht durch Zweifachsubstitution am C^4, wie in **III**, unmöglich gemacht worden ist. Die am C^4 einfach substituierten Pyrazolone haben noch die Möglichkeit einer tautomeren Umlagerung von **II** in **I**, und sind deshalb titrierbar. Für das Pyrazolonkation ist somit die Struktur **IV** sehr wahrscheinlich. Ferner haben wir gezeigt, daß mit R^1 = Alkyl das pK_a sich der oberen Grenze, mit R^1 = Phenyl der unteren Grenze nähert, und daß die Basenstärke noch weiter absinkt, wenn ein Phenyl am N^2 statt am N^1 steht ($pK_a \sim 1{,}5$—2).

Unseres Wissens liegen noch keine Untersuchungen vor, die sich mit der Basenstärke der aminosubstituierten Pyrazolone beschäftigen. Wir haben deshalb eine Untersuchung der Perchlorsäure-Titrierung einiger 3-aminosubstituierten Pyrazolone vorgenommen. Es hat sich dadurch gezeigt, daß der Austausch einer Methylgruppe durch eine Aminogruppe keine wesentliche

* Vorgetragen von S. Veibel auf der Jubiläumskonferenz des Vereins Ungarischer Chemiker, Budapest, am 14. Mai 1958.

Änderung des pK_a-Wertes herbeiführt, wenn es sich nicht um die untitrierbaren 4,4-disubstituierten Pyrazolone handelt, bei denen die Einführung einer 3-Aminogruppe eine Erhöhung des pK_a-Wertes von < 0 bis zu etwa 2 involviert. Für die übrigen untersuchten Pyrazolone zeigt aber Tabelle I die Übereinstimmung der Basenstärken der alkyl- und der aminosubstituierten Pyrazolone. Zu beachten ist aber, daß beide Reihen einbasische Basen sind, so daß die Aminogruppe im allgemeinen keine neue Basenfunktion darstellt.

Tabelle I

pK_a-Werte einiger alkyl- oder aminosubstituierten Pyrazolone

R^1	R^3	R^5, R^4	pK_a	R^1	R^3	R^5, R^4	pK_a
H	CH_3	H, H	3,0	H	NH_2	H, H	2,9
H	CH_3	H, $CH(CH_3)_2$	3,0	H	NH_2	H, $CH(CH_3)_2$	2,8
H	CH_3	$(CH_3)_2$	<0	H	NH_2	$(CH_3)_2$	2,1
C_6H_5	CH_3	H, H	2,7	C_6H_5	NH_2	H, H	1,2

Dieses Ergebnis kann wohl nur so gedeutet werden, daß die Aminogruppe amidinähnlich gebaut ist:

und genau wie die Amidine nur einbasische Basen sind, so wird auch von den Aminopyrazolonen normalerweise nur ein Proton aufgenommen. Daß die Aminopyrazolone bedeutend schwächere Basen sind als die acyclischen Amidine scheint, wie weiter unten diskutiert wird, durch die Mesomerieverhältnisse bedingt zu sein.

Um möglicherweise festzustellen, mit welcher Funktion der Pyrazolone die basischen Eigenschaften verknüpft sind, führten wir eine Untersuchung der ultravioletten Absorption der 3-Aminopyrazolone und der 3-Methylpyrazolone durch, und zwar einmal in Äthanollösung (96%), ein anderes Mal in äthanolischem Chlorwasserstoff (N), und endlich in konzentrierter Schwefelsäure, wobei die Absorption im Bereich 2200—2500 Å untersucht wurde.

Es stellte sich heraus, daß die 3-Methyl-4,4-dialkylsubstituierten Pyrazolone, die untitrierbar sind, in allen drei Fällen dieselbe Absorption zeigen. Bei den übrigen Pyrazolonen treten mit Variation der Wasserstoffionenkonzentration Verschiebungen der Absorptionsmaxima ein. Die meisten Pyrazolone haben in Äthanollösung nur ein Maximum, einige haben aber zwei Maxima. In äthanolischem Chlorwasserstoff schmelzen die beiden Maxime zu einem Maxi-

mum zusammen, welches zwischen den ursprünglichen liegt. Bei den Pyrazolonen mit nur einem Maximum wird dasselbe durch Chlorwasserstoff hypsochrom verschoben. In Schwefelsäure sind alle Maxima hypsochrom verschoben.

Um herauszufinden, welches Chromophorsystem für die Absorption verantwortlich sei (siehe BROWN *et al* [3]), haben wir die Absorption des 3-Methylpyrazolons in Äthanol und in wässerigen Pufferlösungen bestimmt, um die Absorption des Pyrazolonanions, des Pyrazolonkations und des unionisierten Pyrazolonmoleküls, d. h. entweder des ungeladenen, aber möglicherweise polarisierten Moleküls oder des doppelgeladenen Moleküls (des »Amphoions«) festzustellen.

3-Methylpyrazolon zeigt in Äthanol zwei Maxima. Verantwortlich hierfürkönnten zwei ungesättigten Systeme sein, die durch eine isolierende Barriere getrennt sind. Die 4,4-dialkylsubstituierten Pyrazolone (III) enthalten zwangsläufig eine solche Barriere. Die Absorption von 3-Methylpyrazolon ist aber von der Absorption der disubstituierten Pyrazolone so verschieden, daß die beiden Maxima nicht durch ein solches Hindernis erklärt werden können.

Man könnte dann an das System $C^3 = C^4—C^5 = 0$ in Struktur Ia denken, wo 2 korrespondierende K- und R-Banden die beiden Maxima bilden könnten. Die Absorption bei den größten Wellenlängen ist aber viel größer als die für einen R-Band zu erwartende ist.

Natürlicher ist es dann zwei verschiedene Molekülgattungen anzunehmen, was auch durch die Deutung der Absorption der gepufferten Lösungen bestätigt wird.

Bei pH 12 ist das Pyrazolon als Anion vorhanden. Man findet hier ein Maximum bei 2290 Å, während die Lage des Maximums bei pH 2, wo das Kation vorliegt, 2220 Å ist. Wir wissen außerdem, daß das pK_a des Kations 3,0, das pK_a des Pyrazolons 8,3 ist. Das Pyrazolonmolekül hat also einen »isoelektrischen Punkt« bei pH 5,7.

Wir finden denn auch eine bathochrome Verschiebung der Absorption sowohl bei Übergang von pH 2 als auch von pH 12 gegen pH 6, wo das Maximum bei der Wellenlänge 2380 Å liegt (Abb. 1). Für diese Absorption ist also entweder das ungeladene oder das doppelgeladene Molekül verantwortlich. Die Untersuchung von neutralen Lösungen in (wässerigem) Äthanol von 100% bis 0% zeigte dann, daß im weniger protolytisch aktivem Äthanol ein Maximum von 2440 Å vorhanden ist, welches bei Zusatz von Wasser auf 2380 Å verschoben wird (Abb. 2). Wir glauben deshalb, daß man für Pyrazolone, die zwei Absorptionsmaxima zeigen, in neutraler Lösung mit der Gegenwart eines ungeladenen und eines doppelgeladenen Moleküls rechnen muß. Die Lage des Gleichgewichtes ändert sich mit dem protolytischen Charakter des Lösungsmittels.

Wenn man dann eine Alkylgruppe am C^3 durch eine Aminogruppe ersetzt, fügt man einen effektiven Elektrondonator zum konjugierten System

des Kernes. Das heißt, daß die Aminogruppe durchaus nicht als eine selbständige, isolierte Aminogruppe zu funktionieren braucht. Diese Auffassung wird durch die Spektren bestätigt, indem der Austausch der Methylgruppe durch

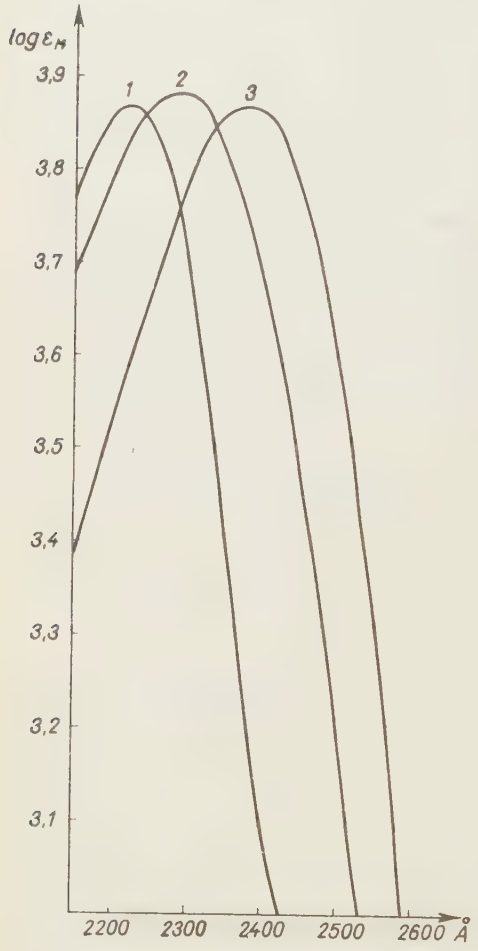


Abb. 1. Absorption des 3-Methylpyrazolons-5 0,0001 m Medium: Phosphatpuffer (Wasser) Kurve 1: pH 2, Kurve 2: pH 12, Kurve 3: pH 6

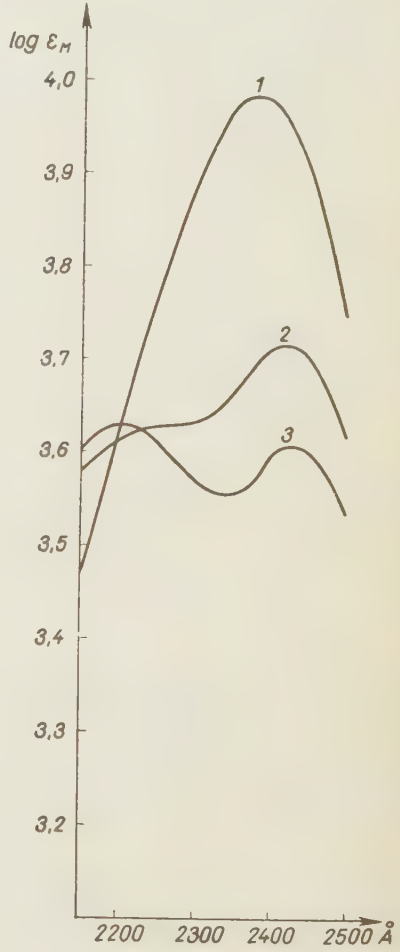
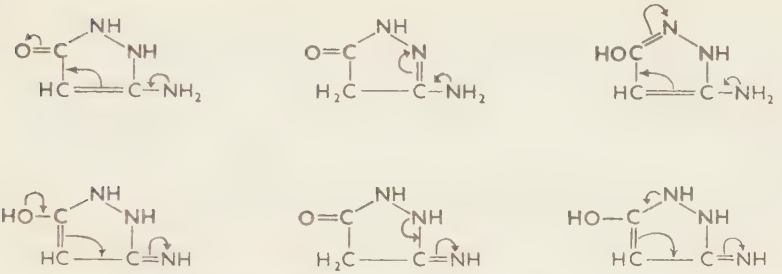


Abb. 2. Absorption des 3-Methylpyrazolons-5 0,0001 m Medium Kurve 1: Wasser, Kurve 2: Wasser-Alkohol 1:5, Kurve 3: 96 Vol.% Alkohol

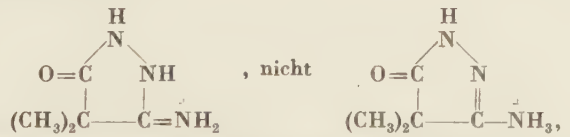
die Aminogruppe keine neue Absorption, sondern nur eine bathochrome Verschiebung des Absorptionsmaximums herbeiführt. Eine amidähnliche Formulierung und eine Amidinformulierung scheinen gleich wahrscheinlich zu sein, und wenn man die verschiedenen möglichen Resonanzsysteme zusammenstellt, sieht man, daß sowohl die Aminogruppe als auch die Iminogruppe in das totale



Resonanzsystem des Moleküls impliziert werden können, so daß man bei der Beurteilung der Basenstärke der Aminopyrazolone mit der Wirkung einer Kreuzung verschiedener Resonanzsysteme rechnen muß. Eine solche Kreuzung führt, wie dies ein Vergleich von Acetamidin mit Pyrimidin (pK_a 12,5 und 1,3) oder von Guanidin mit 2-Aminopyrimidin (pK_a 13,7 und 3,5) zeigt, zu einer sehr kräftigen Abschwächung der Basenfunktion der Aminogruppe (vgl. ALBERT et al. [4]), genau wie wir es hier bei den Pyrazolonen gefunde haben.

Wenden wir uns jetzt zur Frage, ob die Aminopyrazolone überhaupt nicht mit mehr als mit einem Proton wechselwirken können, scheint einem Vergleich mit den Aminopyridinen nahe zu liegen. Bei der Titration der Aminopyridine mit Perchlorsäure-Eisessig haben wir nur bei 3-Aminopyridin beobachten können, daß ein zweites Proton reagiert. Die ultravioletten Spektren der drei Aminopyridine in saurer Lösung zeigen aber, wie von BRAUDE [5] gefunden wurde, daß alle drei mit zwei Protonen reagieren können.

Wir haben deshalb die Absorption der untersuchten Alkyl- und Aminopyrazolone in konzentrierter Schwefelsäure aufgezeichnet. Dabei konnten wir feststellen, daß in den meisten Fällen eine Wechselwirkung zwischen dem Medium und der gelösten Substanz, außer der Aufnahme des ersten Protons, stattfindet. Wenn diese Wechselwirkung als die Aufnahme eines zweiten Protons interpretiert werden darf, könnte man den Kurven entnehmen, daß die meisten Pyrazolone das Protonenbindungsvermögen 2 haben und nur die 4,4-doppelsubstituierten 3-Alkylpyrazolone vermögen mit Protonen gar nicht in Wechselwirkung zu treten. Das monovalente Kation des 3-Amino-4,4-Dimethylpyrazolons muß deshalb eine Amidiniumstruktur und nicht eine Ammoniumstruktur haben:



indem wir im Falle des 3-Methyl-4,4-dimethylpyrazolons fanden, daß die letztgezeigte Ringstruktur kein Proton aufnehmen kann.

In diesem Zusammenhang muß aber an die Untersuchungen GOLDFARBS [6] über Lösungen von Amiden in konzentrierter Schwefelsäure erinnert werden.

GOLDFARB deutet die Änderungen, die die Absorption der Amide erleiden, wenn man dieselben in konzentrierter Schwefelsäure anstatt in weniger sauren Lösungsmittel löst, als eine Wechselwirkung mit dem Schwefelsäuremolekül, und nicht mit dem Proton. Was eigentlich darunter zu verstehen sei, ist uns nicht ganz klar und wir können deshalb nicht beurteilen, ob ähnliche Betrachtungen auch in unserem Fall angestellt werden können.

LITERATUR

1. S. VEIBEL, K. EGGERSEN und S. C. LINHOLT: Acta Chemica Scand. **6**, 1066 (1952).
2. S. VEIBEL, K. EGGERSEN und S. C. LINHOLT: Acta Chemica Scand. **8**, 768 (1954).
3. R. D. BROWN *et al.*: J. Chem. Soc. **1949**, 2812.
4. A. ALBERT *et al.*: J. Chem. Soc. **1948**, 2240.
5. E. A. BRAUDE in einer Abhandlung von I. N. ASHLEY *et al.*: J. Chem. Soc. **1947**, 60.
6. A. R. GOLDFARB *et al.*: J. Amer. Chem. Soc. **77**, 6194 (1955).

ZUSAMMENFASSUNG

Die Basenstärken einiger 1- und 4-substituierten 3-Amino-5-pyrazolone und der entsprechenden 3-Methyl-5-pyrazolone wurden verglichen. Durch Untersuchung der Abhängigkeit der Absorptionsspektren vom protolytischen Charakter des Lösungsmittels und von dem pH-Wert desselben wird es versucht, die Resonanzmöglichkeiten der Aminopyrazolone anzugeben um dadurch zu erklären, daß die letzteren schwache, einbasische Basen sind.

INVESTIGATIONS WITH 3-AMINO-5-PYRAZOLONES

S. VEIBEL and S. BRØNDUM

(Institute of Organic Chemistry, Technical University, Kopenhagen)

Summary

The basic strength of several 1- and 4-substituted 3-amino-5-pyrazolones and the corresponding 3-methyl-5-pyrazolones were compared by the authors. They also investigated the correlation of absorption spectra with the protolytic nature and pH value of the solvent. On the basis of the obtained data, it was attempted to present the resonence possibilities of aminopyrazolones in order to interpret the fact that these compounds are weak monobasic bases.

ИССЛЕДОВАНИЯ В ОБЛАСТИ 3-АМИНО-5-ПИРАЗОЛОНОВ

С. ВЕЙБЕЛЬ и С. БРОНДУМ

(Институт органической химии Технического Университета, г. Копенгаген)

Резюме

Авторы провели сравнение степени основности нсекольких 1- и 4-замещенных 3-амино-5-пиразолонов и соответствующих 3-метил-5-пиразолонов. Далее проверили зависимость спектров поглощения от протолитического характера растворителя и величины pH последнего. На основании изучения растворов попытались показать возможности резонанции аминопиразолонов для объяснения того, что эти соединения являются слабыми одноосновными основаниями.

Prof. Dr. Stig VEIBEL
Sven BRØNDUM
Sølvgade 83, København K.

A kiadásért felel az Akadémiai Kiadó igazgatója Műszaki felelős: Farkas Sándor
A kézirat nyomdába érkezett: 1958. XI. 25. — Terjedelem: 44 (A/5) ív, 214 ábra, 1 melléklet

Akadémiai Nyomda, Budapest. — 47553/59 — Felelős vezető: Bernát György

INDEX

Acta Chim. Hung.
Tomus 18.

ANORGANISCHE UND ANALYTISCHE CHEMIE. POLAROGRAPHIE. CHROMATOGRAPHIE. INORGANIC AND ANALYTICAL CHEMISTRY. POLAROGRAPHY. CHROMATOGRAPHY НЕОРГАНИЧЕСКАЯ И АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. ПОЛЬЯРОГРАФИЯ. ХРОМАТОГРАФИЯ

M. Březina: Polarographische Methoden in der klinischen Chemie. — *М. Бжезина:* Полярографические методы в клинической химии 69

Z. Gregorowicz: Über die Anwendung des Diphenylglyoxims zur photometrischen Bestimmung von Nickel. — *З. Грегорович:* Применение дифенилглиоксима для фотометрического определения никеля 79

E. Knappe und V. Böckel: Zur komplexometrischen Calciumbestimmung im Urin. — *Э. Кнаппе и В. Бюккель:* Комплексометрическое определение кальция в моче 85

K. Molnárová und L. Molnár: Untersuchungen organisch-chemischer Vorgänge mit Hilfe der oszillographischen Polarographie, I. Aufspaltung des Laktonringes des Narcotins. — *К. Молнарова и Л. Молнар:* Исследование органо-химических процессов путем осциллографической полярографии, I. Расцепление лактонного кольца наркотина 93

H. H. Rüssmann: Die Einflüsse der Spektralkohlen auf die Spektralanalyse. — *Х. Х. Рюссманн:* Влияние спектральных углей на спектральный анализ 101

L. Sommer: Spektrophotometrische Untersuchungen der Titanchelate mit Chromotropsäure in Lösung. — *Л. Соммер:* Спектрофотометрическое исследование образованных с хромотроповой кислотой хелатов титана в растворах 121

Á. Szabó: Contributions to the Investigation of Radioactive Mineral Waters in the Roumanian People's Republic. — *А. Сабо:* Данные по исследованию радиоактивных минеральных вод в Румынской Народной Республике 129

P. Zuman: Sterische Einflüsse in der organischen Polarographie. — *П. Зуман:* Стерические влияния в органической полярографии 141

PHYSIKALISCHE CHEMIE. KATALYSE. — PHYSICAL CHEMISTRY. CATALYSIS ФИЗИЧЕСКАЯ ХИМИЯ. КАТАЛИЗ

P. Goldfinger: Energies et entropies d'activation dans les réactions atomiques du chlore. — *П. Гольдфингер:* Энергии активации и энтропии атомных реакций хлора 17

H. Nowotny, R. Kieffer, F. Benesovsky und E. Laube: Hochschmelzende Karbide, Silizide und Boride. — *Х. Новотны, Р. Киффер, Ф. Бенешовски и Э. Ляубе:* Высокоплавкие карбиды, силициды и бориды 35

G. Rienäcker, H. H. Plagemann und H. Latka: Die katalytischen Eigenschaften von Nickel-Aluminium-Mischoxyden. — *Г. Ринеккер, Х. Х. Плагеман и Х. Латка:* Каталитические свойства смешанных окислов никеля и алюминия .. 45

M. Almási, L. Szabó, A. Brenman and T. Bota: Direct Preparation of Alcohols from Olefins, Carbon Monoxide and Hydrogen, III. On the Uniform Interpretation of the Reactions Taking Place under the Conditions of the Hydro-oxymethylation

Process (Modified Oxo-synthesis). — *M. Алмаши, Л. Сабо, А. Бренман и Т. Бота:* Непосредственное получение спиртов из олефинов, окиси углерода и водорода, III. О едином понимании механизма реакций, происходящих в условиях гидро-оксиметилирования (видоизмененного оксо-синтеза) 273
J. Cuthbert, J. W. Linnett and A. Richmond: The Oxidation of Carbon Monoxide. — — *Й. Кутберт, Й. В. Линнетт и А. Ричмонд:* Окисление окиси углерода .. 291
L. Czerski: Kristallochemische Probleme der Zunderung von Metallen. — *Л. Церский:* Кристаллохимические проблемы окалины металлов 297
H. Grunze: Darstellung und Eigenschaften der Dichlorphosphorsäure. — *Х. Грунце:* Получение и свойства дихлорфосфорной кислоты 303
A. F. Kapustinsky: Über einige Regelmässigkeiten in der Thermochemie anorganischer Verbindungen. — *А. Ф. Капустинский:* О некоторых закономерностьях, обнаруживающихся в термохимии неорганических соединений 313
В. И. Кравцов: Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов, протекающих на твердых электродах, при постоянной плотности тока — V. I. Krawzow: Oszillographische Untersuchung der Kinetik der an festen Elektroden bei konstanter Stromdichte verlaufenden Elektrodenprozessen 321
А. С. Кузьминский: О химических превращениях полимеров. — A. S. Kuzminsky: Über die chemischen Umwandlungen der Polymere 333
K. P. Mischtschenko: Die Ionenradien in Lösungen. — *К. П. Мищенко:* Ионные радиусы в растворах 341
G. Pannetier et H. Guenebaut: Décomposition explosive et flammes atomiques d'acide azothydrique normal et lourd. La transition $^3\Pi - {}^3\Sigma$ de NH et ND. — *Г. Паннетие и Х. Генебо:* Эксплозивное разложение и атомное пламя нормальной и тяжелой азотоводородной кислоты. $^3\Pi$—$^3\Sigma$ переход NH и ND 347
Ch. Prévost: Critique des processus par transfert électronique circulaire. — *Ш. Превост:* Критика процессов циркулярного переноса электронов 365
H. L. Schläfer: Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle. — *Х. Л. Шлефер:* К фотохимии комплексных соединений переходных металлов 375
Е. Трау: Термический распад вторичного ортофосфорнокислого свинца. — J. Trau: Zerfall des sekundären Bleiorthophosphats bei dem Erhitzen 387

ORGANISCHE CHEMIE — ORGANIC CHEMISTRY

ОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

A. Chapiro: Synthèse des copolymères greffés par voie radiochimique. — *А. Шапиро:* Синтез прививных сополимеров радиационной химическим путем 5
W. Hückel: Beiträge zur Konstellationsanalyse. — *В. Хюккель:* Данные к констелляционному анализу 27
F. Weygand und H. J. Bestmann: Die präparative Bedeutung der Reaktion zwischen Diazoketonen und Sulfenylchloriden. — *Ф. Вейганд и Х. Й. Бестман:* Значение реакции диазокетонов с хлоридами сульфениловой кислоты в препаративной химии 59
H. Goldhahn: Basische Barbitursäuren und Barbiturbasen. 6. Mitteilung über Barbitursäuren. — *Х. Гольдхан:* Основные барбитуровые кислоты и барбитуровы основания 6. Сообщение о барбитуровых кислотах 395
M. I. Kabatschnik: Neue Untersuchungen auf dem Gebiete der Tautomerie. — *М. И. Кабачник:* Новые исследование в области таутомерий 407
B. J. Kurtev und N. Mollov: Über die Darstellung von Estern der α,β-Diaryl-β-aminopropionsäuren aus Schiffschen Basen bzw. Hydramiden mit Estern von Arylessigsäuren in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlord. — *Б. Й. Куртев и Н. Моллов:* О получении эфиров α,β-диарил-β-аминопропионовых кислот из оснований Шиффа или гидрамидов и эфиров арилуксусных кислот в присутствии безводного хлористого алюминия 429
F. Micheel und W. Gresser: Chemische Synthese von Oligo- bzw. Polysacchariden. — *Ф. Михел и В. Грессер:* Химический синтез олиго- и полисахаридов 437
O. A. Reutow: Untersuchungen über den Mechanismus einiger Substitutionsreaktionen mit markierten Atomen. — *О. А. Реутов:* Исследование механизма некоторых реакции с помощью меченых атомов 439
M. Rothe: Neue Untersuchungen zur Synthese cyclischer Peptide. — *М. Рote:* Новые исследование по синтезу циклических пептидов 449

F. Šantavý: A. Němečková und H. Potěšilová, Alkaloide des Klatschmohns *(Papaver rhoeas)*. — *Ф. Шантавы, А. Немечкова и Г. Потешилова:* Алкалоиды мака 457
J. Sicher und M. Tichy: Die absolute Konfiguration des Conhydrins und ψ-Conhydrins. — *Й. Зихер и М. Тихи:* Абсолютная конфигурация конгидрина и ψ-конгидрина 461
W. Strubell: Polymerisation bei niederen Temperaturen. — *В. Штрубелл:* Полимеризация при низких температурах 467
M. Suchý, V. Herout und F. Šorm: Sesquiterpenische Verbindungen mit einem zehngliedrigen Ring. Arctiopicrin und Germakron. — *М. Сухи, В. Хероут и Ф. Шорм:* Сесквитерпеновые соединения, обладающие десятичленным кольцом. Арктиопикрин и гермакрон 479
A. Trifonow und I. Panajotow: Über die Polymerisation des Allylfurylacrylats durch Iniziierung. — *А. Трифонов и И. Панайотов:* Индуцированная полимеризация аллилфурилакрилата 487
S. Veibel und S. Brøndum: Untersuchungen über 3-Amino-5-pyrazolone. — *Ш. Вейбель и С. Брондум:* Исследования в области 3-амино-5-пиразолонов 493

CHEMISCHE TECHNOLOGIE — CHEMICAL ENGINEERING
ХИМИЧЕСКАЯ ТЕХНОЛОГИЯ

R. Birthler: Technologische Probleme der Aromatisierung mit Platinkatalysatoren. — *Р. Биртлер:* Технологические проблемы ароматизации, происходящие с помощью платиновых катализаторов 157
A. Czernotzky: Einfluß von Spurenverunreinigungen bei der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathode. — *А. Черноцкий:* Влияние микрозагрязнений при элекролизе хлористых щелочей, проводимом ртутным катодом 167
W. Danz: Das Wirbelschicht-Röstverfahren der BASF. — *В. Данц:* Прием вихревого обжига, разработанный на заводе «Бадише анилин унд содафабрик»... 173
M. Gregor und Š. Kachaňák: Kontinuierliche Entschwefelung von Gasen mit beweglichen Adsorbenten. — *М. Грегор и Ш. Каханяк:* Поточное обессеривание газов подвижными адсорбентами 181
W. Kisielow: Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte der reinen Kohlenwasserstoffe und der Erdölfraktionen. — *В. Киселев:* Связь лотности и точки воспламенения чистых углеводородов и фракций нефты 189
H. Klare und A. Gröbe: Diffusionsvorgänge bei der Bildung von Celluloseregeneratfasern. — *Х. Кларе и А. Гребе:* Диффузионные процессы при образовании регенерированных волокон целлюлозы 205
V. Pallo und J. Prokeš: Physikalisch-chemisches Studium von den in tschechoslowakischem Erdöl anfallenden Kohlenwasserstoffen. — *В. Палло и Й. Прокеш:* Физико-химическое изучение углеводородов, полученных из чехословацкой нефти 215
S. Pawlikowski: Über das Zusammenbacken von Kalkammonsalpeter. — *Ш. Павликовский:* О спекании кальциево-аммонийной селитры 231
G. Richter: Synthetische Waschgrundstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Alkylarylsulfonate. — *Г. Рихтер:* Синтетические исходные материалы моющих веществ, с особым вниманием на алкиларилсульфонаты 245
A. Rott: Das chemische Verhalten des Aluminiums im photographischen Silbersalz-Diffusionsverfahren. — *А. Ротт:* Химическое поведение альюминия при фотографической диффузии солей серебра 251
W.-S. Scheel: Technische Paraffin-Oxydate und ihre Verwendung zur Herstellung von Schmierfetten. — *В.-С. Шел:* Технические продукты окисленных парафиных и их применение в получении смазочных масел 261

INDEX

Acta Chim. Hung.

Tomus 18.

Almási, M., Szabó, L., Brenman, A. and Bota, T.: Direct Preparation of Alcohols from Olefins, Carbon Monoxide and Hydrogen, III. On the Uniform Interpretation of the Reactions Taking Place under the Conditions of the Hydro-oxymethylation Process (Modified Oxo-synthesis) 273
Benesovsky, F. s. Nowotny, H. 35
Bestmann, H. J. s. Weygand, F. 59
Birthler, R.: Technologische Probleme der Aromatisierung mit Platinkatalysatoren ... 157
Böckel, V. s. Knappe, E. 85
Bota, T. s. Almási, M. 273
Brenman, A. s. Almási, M. 273
Březina, M.: Polarographische Methoden in der klinischen Chemie 69
Brøndum, S. s. Veibel, S. 493
Chapiro, A.: Synthèse des copolymères greffés par voie radiochimique 5
Cuthbert, J., Linnett, J. W. and Richmond, A.: The Oxidation of Carbon Monoxide 291
Czernotzky, A.: Einfluß von Spurenverunreinigungen bei der Alkalichloridelektrolyse mit Quecksilberkathode 167
Czerski, L.: Kristallochemische Probleme der Zunderung von Metallen 297
Danz, W.: Das Wirbelschicht-Röstverfahren der Badischen Anilin- und Sodafabrik ... 173
Goldfinger, P.: Energies et entropies d'activation dans les réactions atomiques du chlore 17
Goldhahn, H.: Basische Barbitursäuren und Barbiturbasen. 6. Mitteilung über Barbitursäuren 395
Gregor, M. und Kachaňák, Š.: Kontinuierliche Entschwefelung von Gasen mit beweglichen Adsorbenten 181
Gregorowicz, Z.: Über die Anwendung des Diphenylglyoxims zur photometrischen Bestimmung von Nickel 79
Gresser, W. s. Micheel, F. 437
Gröbe, A. s. Klare, H. 205
Grunze, H.: Darstellung und Eigenschaften der Dichlorphosphorsäure 303
Guenebaut, H. s. Pannetier, G. 347
Herout, V. s. Suchý, M. 479
Hückel, W.: Beiträge zur Konstellationsanalyse 27
Kabatschnik, M. I.: Neue Untersuchungen auf dem Gebiete der Tautomerie 407
Kachaňák, Š. s. Gregor, M. 181
Kapustinsky, A. F.: Über einige Regelmäßigkeiten in der Thermochemie anorganischer Verbindungen 313
Kieffer, R. s. Nowotny, H. 35
Kisielow, W.: Abhängigkeit des Flammpunktes von der Dichte der reinen Kohlenwasserstoffe und der Erdölfraktionen 189
Klare, H. und Gröbe, A.: Diffusionsvorgänge bei der Bildung von Celluloseregeneratfasern 205
Knappe, E. und Böckel, V.: Zur komplexometrischen Calciumbestimmung im Urin ... 85
Krawzow, V. I.: Oszillographische Untersuchung der Kinetik der an festen Elektroden bei konstanter Stromdichte verlaufenden Elektrodenprozessen (russisch) 321

KURTEV, B. J. und MOLLOV, N.: Über die Darstellung von Estern der α, β-Diaryl-β-aminopropionsäuren aus Schiffschen Basen bzw. Hydramiden mit Estern von Arylessigsäuren in Gegenwart von wasserfreiem Aluminiumchlorid 429
KUZMINSKY, A. S.: Über die chemischen Umwandlungen der Polymere (russisch) 333
LATKA, H. s. RIENÄCKER, G. 45
LAUBE, E. s. NOWOTNY, H. 35
LINNETT, J. W. s. CUTHBERT, J. 291
MICHEEL, F. und GRESSER, W.: Chemische Synthese von Oligo- bzw. Polysacchariden 437
MISCHTSCHENKO, K. P.: Die Ionenradien in Lösungen 341
MOLLOV, N. s. KURTEV, B. J. 429
MOLNÁR, L. s. MOLNÁROVÁ, K. 93
MOLNÁROVÁ, K. und MOLNÁR, L.: Untersuchungen organisch-chemischer Vorgänge mit Hilfe der oszillographischen Polarographie, I. Aufspaltung des Laktonringes des Narcotins 93
NĚMEČKOVÁ, A. s. ŠANTAVÝ, F. 457
NOWOTNY, H., KIEFFER, R., BENESOVSKY, F. und LAUBE, E.: Hochschmelzende Karbide, Silizide und Boride 35
PALLO, V. und PROKEŠ, J.: Physikalisch-chemisches Studium von den in tschechoslowakischem Erdöl anfallenden Kohlenwasserstoffen 215
PANAJOTOW, I. s. TRIFONOW, A. 487
PANNETIER, G. et GUENEBAUT, H.: Décomposition explosive et flammes atomiques d'acide azothydrique normal et lourd. La transition $^3\Pi \rightarrow {}^3\Sigma$ de NH et ND 347
PAWLIKOWSKI, S.: Über das Zusammenbacken von Kalkammonsalpeter 231
PLAGEMANN, H. H. s. RIENÄCKER, G. 45
POTĚŠILOVÁ, H. s. ŠANTAVÝ, F. 457
PRÉVOST, CH.: Critique des processus par transfert électronique circulaire 365
PROKEŠ, J. s. PALLO, V. 215
REUTOW, O. A.: Untersuchungen über den Mechanismus einiger Substitutionsreaktionen mit markierten Atomen 439
RICHMOND, A. s. CUTHBERT, J. 291
RICHTER, G.: Synthetische Waschgrundstoffe unter besonderer Berücksichtigung der Alkylarylsulfonate 245
RIENÄCKER, G., PLAGEMANN, H. H. und LATKA, H.: Die katalytischen Eigenschaften von Nickel-Aluminium-Mischoxyden 45
ROTHE, M.: Neue Untersuchungen zur Synthese cyclischer Peptide 449
ROTT, A.: Das chemische Verhalten des Aluminiums im photographischen Silbersalz-Diffusionsverfahren 251
RÜSSMANN, H. H.: Die Einflüsse der Spektralkohlen auf die Spektralanalyse 101
ŠANTAVÝ, F., NĚMEČKOVÁ, A. und POTĚŠILOVÁ, H.: Alkaloide des Klatschmohns *(Papaver rhoeas)* 457
SCHEEL, W.-S.: Technische Paraffin-Oxydate und ihre Verwendung zur Herstellung von Schmierfetten 261
SCHLÄFER, H. L.: Zur Photochemie der Komplexverbindungen der Übergangsmetalle ... 375
SICHER, J. und TICHY, M.: Die absolute Konfiguration des Conhydrins und ψ-Conhydrins 461
SOMMER, L.: Spektrophotometrische Untersuchungen der Titanchelate mit Chromotropsäure in Lösung 121
ŠORM, F. s. SUCHÝ, M. 479
STRUBELL, W.: Polymerisation bei niederen Temperaturen 467
SUCHÝ, M., HEROUT, V. und ŠORM, F.: Sesquiterpenische Verbindungen mit einem zehngliedrigen Ring. Arctiopicrin und Germacron 479
SZABÓ, Á.: Contributions to the Investigation of Radioactive Mineral Waters in the Roumanian People's Republic 129
SZABÓ, L. s. ALMÁSI, M. 273
TICHY, M. s. SICHER, J. 461
TRAU, J.: Zerfall des sekundären Bleiorthophosphats bei dem Erhitzen (russisch) ... 387
TRIFONOW, A. und PANAJOTOW, I.: Über die Polymerisation des Allylfurylacrylats durch Iniziierung 487
VEIBEL, S. und BRØNDUM, S.: Untersuchungen über 3-Amino-5-pyrazolone 493
WEYGAND, F. und BESTMANN, H. J.: Die präparative Bedeutung der Reaktion zwischen Diazoketonen und Sulfenylchloriden 59
ZUMAN, P.: Sterische Einflüsse in der organischen Polarographie 141

СОДЕРЖАНИЕ

Acta Chim. Hung.

Том. 18

Альмаши М., Сабо Л., Бренман А. и *Бота Т.:* Непосредственное получение спиртов из олефинов, окиси углерода и водорода, III. О едином понимании механизма реакций, происходящих в условиях гидро-оксиметилирования (видоизмененного оксо-синтеза) 273

Бенешовски, Ф., см. *Новотни, Х.* 35

Бестманн, Х. Й. см. *Вейганд, Ф.* 59

Биртлер, Р.: Технологические проблемы ароматизации происходящие с помощью платиновых катализаторов 157

Бота, Т. см. *Альмаши, М.* 273

Бренман, А. см. *Альмаши, М.* 273

Бжезина, М.: Полярографические методы в клинической химии 69

Брондум, С. см. *Вейбел, С.* 493

Бюкел, В. см. *Кнаппе, Э.* 85

Вейбель, С. и *Брондум, С.:* Исследования в области 3-амино-5-пиразолонов 493

Вейганд, Ф. и *Бестман, Х. Й.:* Значение реакции диазокетонов с хлоридами сульфениловой кислоты в препаративной химии 59

Генебо, Х. см. *Паннетие, Г.* 347

Гольдфингер, П: Энергии активации и энтропии атомных реакций хлора 17

Гольдхан, Х: Основные барбитуровые кислоты и барбитуровы основания 6. Сообщение о барбитуровых кислотах 395

Грегор, М. и *Каханяк, Ш.:* Поточное обессеривание газов подвижными адсорбентами 181

Грегорович, З.: Применение дифенилглиоксима для фотометрического определения никеля 79

Грессер, В. см. *Михеел, Ф.* 437

Гребе, А. см. *Кларе, Х.* 205

Грунце, Х.: Получение и свойства дихлорфосфорной кислоты 303

Данц, В.: Прием вихревого обжига, разработанный на заводе «бадише анилин унд содафабрик» 173

Зуман, П.: Стерические влияния в органической полярографии 141

Кабачник, М. И.: Новые исследование в области таутомерий 407

Капустинский, А. Ф.: О некоторых закономерностьях, обнаруживающихся в термохимии неорганических соединений 313

Каханяк, Ш. см. *Грегор, М.* 181

Киффер, Р. см. *Новотни, Х.* 35

Киселев, В.: Связь плотности и точки воспламенения чистых углеводородов и фракций нефты 189

Кляре, Х. и *Гребе, А.:* Диффузионные процессы при образовании регенерированных волокон целлюлозы 205

Кнаппе, Э. и *Бюккель, В.:* Комплексометрическое определение кальция в моче .. 85

Кравцов, В. И.: Осциллографическое исследование кинетики электродных процессов, протекающих на твердых электродах, при постоянной плотности тока 321

Куртев, Б. Й. и *Моллов, Н.:* О получении эфиров α, β-диарил-β-аминопропионовых кислот из оснований Шиффа или гидрамидов и эфиров арилуксусных кислот в присутствии безводного хлористого алюминия 429

Кузьминский, А. С.: О химических превращениях полимеров 333
Кутберт, Й. Линнет, Й. В. и *Ричмонд, А.:* Окисление окиси углерода 291
Латка, Х. см. *Ринекер, Г.* 45
Линнет, Й. В. см. *Кутберт, Й.* 291
Ляубе, Э. см. *Новотни, Х.* 35
Михел, Ф. и *Грессер, В.:* Химический синтез олиго- и полисахаридов 437
Мищенко, К. П.: Ионные радиусы в растворах 341
Моллов, Н. см. *Куртев, Б. Й.* 429
Молнар, Л. см. *Молнарова, К.* 93
Молнарова, К. и *Молнар, Л.:* Исследование органо-химических процессов путем осциллографической полярографии, I. Расщепление лактоного кольца наркотина 93
Немечкова, А. см. *Шантавы, Ф.* 457
Новотни, Х., Киффер, Р., Бенешовски, Ф. и *Ляубе, Э.:* Высокоплавкие карбиды, силициды и бориды 35
Павликовский, Ш.: О спекании кальциево-аммонийной селитры 231
Палло, В. и *Прокеш, Й.:* Физико-химическое изучение углеводородов, полученных из чехословацкой нефти 215
Панайотов, И. см. *Трифонов, А.* 487
Паннетие, Г. и *Генебо, Х.:* Эксплозивное разложение и атомное пламя нормальной и тяжелой азотоводородной кислоты. $^3\Pi—^3\Sigma$ переход NH и ND 347
Плагеманн, Х. Х. см. *Ринекер, Г.* 45
Потешилова, Г. см. *Шантавы, Ф.* 457
Превост, Ш.: Критика процессов циркулярного переноса электронов 365
Прокеш, Й. см. *Палло, В.* 215
Реутов, О. А.: Исследование механизма некоторых реакции с помощью меченых атомов 439
Ринеккер, Г., Плагеман, Х. Х. и *Латка, Х.:* Каталитические свойства смешанных окислов никеля и алюминия 45
Рихтер, Г.: Синтетические исходные материалы моющих веществ, с особым вниманием на алкиларилсульфонаты 245
Ричмонд, А. см. *Кутберт, Й.* 291
Роте, М.: Новые исследование по синтезу циклических пептидов 449
Ротт, А.: Химическое поведение алюминия при фотографической диффузии солей серебра 251
Рюссманн, Х. Х.: Влияние спектральных углей на спектральный анализ 101
Сабо, А.: Данные по исследованию радиоактивных минеральных вод в Румынской Народной Республике 129
Сабо, Л. см. *Альмаши, М.* 273
Сихер, Й. и *Тихи, М.:* Абсолютная конфигурация контидрина и ψ-конгидрина 461
Соммер Л.: Спектрофотометрическое исследование образованных с хромотроповой кислотой хелатов титана в растворах 121
Сухи, М., Хероут, В. и *Шорм, Ф.:* Сесквитерпеновые соединения, обладающие десятичленным кольцом. Арктиопикрин и гермакрон 479
Тихи, М. см. *Сихер, Й.* 387
Трау, Е.: Термический распад вторичного ортофосфорнокислого свинца 461
Трифонов, А. и *Панайотов, И.:* Индуцированная полимеризация аллилфурилакрилата 487
Хероут, В. см. *Сухи, М.* 479
Хюккель, В.: Данные к констелляционному анализу 27
Черноцкий, А.: Влияние микрозагрязнений при электролизе хлористых щелочей, проводимом ртутным катодом 167
Церский, Л.: Кристаллохимические проблемы окалины металлов 297
Шантавы, Ф., Немечкова, А. и Потешилова, Г.: Алкалоиды мака *(Papaver rhoeas)* 457
Шапиро, А.: Синтез прививных сополимеров радиационной химическим путем ... 5
Шел, В.-С.: Технические продукты окисленных парафиных и их применение в получении смазочных масел 261
Шлефер, Х. Л.: К фотохимии комплексных соединений переходных металлов 375
Штрубелл, В.: Полимеризация при низких температурах 467
Шорм, Ф. см. *Сухи, М.* 479

DATE DUE

GAYLORD

PRINTED IN U.S.A